



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 185 358**

⑤① Int. Cl.⁷: C07F 17/00, C08F 10/00

C07F 7/08, C07F 7/10

C07F 7/22, C07F 7/30

C07F 5/06, C07F 5/02

C07F 9/28, C08F 110/00

C08F 210/00, B32B 27/32

⑫

TRADUCCION DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧⑥ Número de solicitud europea: **99927963.1**

⑧⑥ Fecha de presentación: **12.06.1999**

⑧⑦ Número de publicación de la solicitud: **1 087 982**

⑧⑦ Fecha de publicación de la solicitud: **04.04.2001**

⑤④ Título: **Complejos de metales de transición.**

③① Prioridad: **15.06.1998 DE 198 26 403**

⑦③ Titular/es: **Basell Polyolefine GmbH
50389 Wesseling, DE**

④⑤ Fecha de la publicación de la mención BOPI:
16.04.2003

⑦② Inventor/es: **Kristen, Marc Oliver;
Langhauser, Franz;
Schweier, Günther;
Sitzmann, Helmut;
Krammer, Ralf y
Saurenz, Dirk**

④⑤ Fecha de la publicación del folleto de patente:
16.04.2003

⑦④ Agente: **Dávila Baz, Angel**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCION

Complejos de metales de transición.

5

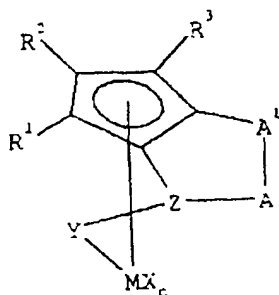
10

15

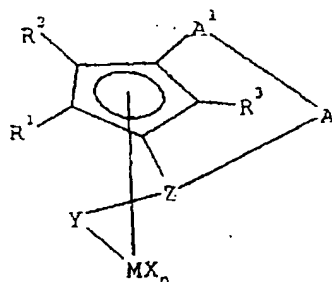
20

25

30



(Ia)



(Ib)

35 en la que los sustituyentes e índices tienen el siguiente significado:

R^1 a R^3 hidrógeno, alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, cicloalquilo de 5 a 7 eslabones, que puede estar substituido por su parte por alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, arilo con 6 a 15 átomos de carbono o arilalquilo, pudiendo formar los restos con restos adyacentes, respectivamente con los átomos que los unen, un anillo saturado o insaturado que presenta 5 a 15 átomos de carbono, o $Si(R^4)_3$ con

R^4 alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 10 átomos de carbono, o arilo con 6 a 15 átomos de carbono,

M titanio, circonio, hafnio, vanadio, niobio o tántalo, o un elemento del subgrupo III del sistema periódico de los elementos o de lantanoides.

X flúor, cloro, bromo, yodo, hidrógeno, alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, arilo con 6 a 15 átomos de carbono, alquilarilo con 1 a 10 átomos de carbono en el resto alquilo y 6 a 20 átomos de carbono en el resto arilo, $-OR^5$ o $-NR^5R^6$,

n 1, 2 o 3, correspondiendo n a la valencia de M menos el número 2,

significando

R^5 y R^6 alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, arilo con 6 a 15 átomos de carbono, alquilarilo, arilalquilo, alquilo fluorado o arilo fluorado respectivamente con 1 a 10 átomos de carbono en el resto alquilo, y 6 a 20 átomos de carbono en el resto arilo, y

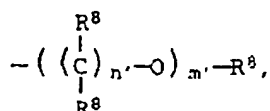
siendo los restos X iguales o diferentes, significando

Y



representando

R^7 alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, arilo con 6 a 15 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 10 átomos de carbono, o alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, arilo con 6 a 15 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 10 átomos de carbono o alquilarilo con 7 a 18 átomos de carbono, mono- o polisustituido con $Si(R^8)_3, SR^8OR^8$



$OSi(R^8)_3, N(R^8)_2, P(R^8)_2$, o una combinación de los mismos, o $Si(R^8)_3$, con

n' y m' respectivamente 1, 2, 3 o 4, y

R^8 hidrógeno, alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, arilo con 6 a 15 átomos de carbono, que puede estar substituido por su parte con grupos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, o cicloalquilo con 3 a 10 átomos de carbono,

siendo los restos R^8 iguales o diferentes, siendo

Z un grupo puente triplemente enlazante, y representando

A y A^1 eslabones de puente doblemente enlazantes.

La invención se refiere además a un procedimiento para la obtención de los complejos de metales de transición, a compuestos empleados como productos intermedios para su obtención, al empleo de complejos de metales de transición para la polimerización de olefinas, así como a procedimientos para la polimerización de olefinas.

En los últimos tiempos se emplean de manera intensificada catalizadores de metaloceno para la polimerización o copolimerización de etileno o propileno. En el caso de polimerización de etileno es deseable frecuentemente obtener un contenido en comonomeros, como 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno, en los copolímeros de etileno. En la polimerización de propileno se pretende generalmente una estructura isotáctica de las cadenas de polímero. Con catalizadores de metaloceno se pueden controlar estas propiedades a través de la estructura de ligando.

Generalmente se supone que el ángulo de apertura entre los anillos de ciclopentadienilo posee una gran influencia sobre el comportamiento de incorporación. Se puede alcanzar un gran ángulo de apertura, por ejemplo, mediante puentado de los anillos a través de un puente $SiMe_2$ o C_2H_4 . Se describen tales catalizadores de metaloceno, a modo de ejemplo, en la PE-A 336 12. Mediante el puentado, estos complejos pueden existir tanto en la forma racémica, como también en la forma meso. Los metalocenos racémicos son apropiados especialmente para el empleo en la polimerización de propileno, ya que en este caso son necesarios catalizadores estereo-selectivos. No obstante, un inconveniente de estos metalocenos consiste en que, en la síntesis, se produce generalmente una mezcla de forma racémica y meso, a partir de la cual se debe separar la forma meso de manera costosa.

En el caso de otros catalizadores de metaloceno, un anillo de ciclopentadienilo está substituido por un heteroligando, a modo de ejemplo un grupo amida. El grupo amida está unido mediante enlace covalente con el sistema cíclico a través de un puente (por ejemplo $SiMe_2$). Se describen compuestos de este tipo, a modo de ejemplo, en la EP-A 416 815 y la EP-A 420 436. Se sabe que los complejos de metaloceno de este tipo incorporan de modo especialmente conveniente comonomeros en la copolimerización de etileno- α -olefina, y proporcionan un peso molecular elevado. Sin embargo, hasta el momento no era posible obtener polipropileno isotáctico con complejos de este tipo, ya que el centro metálico no presentaba simetría C_2 .

ES 2 185 358 T3

El polipropileno obtenido era atáctico, con fracciones parcialmente sindiotácticas (WO 94/00500, US-A 5 096 867, EP-A 520 732, US-A 5 504 169).

Además de los metallocenos con un anillo de ciclopentadienilo y un heteroátomo como ligando, también son conocidos como ligandos sistemas más complejos, por ejemplo con un sistema fluorenilo y un heteroátomo (Okuda et al., Organometallics 1995, 14, 789-795). Pero tampoco en este caso se obtiene un átomo metálico quiral. Mientras que en la US-A 5 026 798 se describe la síntesis de polipropileno parcialmente isotáctico con catalizadores de este tipo, las investigaciones más recientes (A. L. McKnight et al. Organometallics 1997, 16, 2879-2885), muestran que, con los sistemas idénticos, se consigue únicamente isotacticidades que se sitúan en el intervalo esperado estadísticamente. Por lo tanto, el esqueleto de ligando empleado no posee influencia sobre la isotacticidad.

Por lo tanto, era tarea de la presente invención poner remedio a los inconvenientes descritos anteriormente, y desarrollar un complejo de metalloceno que mostrara ventajas técnicas de procedimiento en la polimerización de etileno, y en especial una alta incorporación de comonómeros, y que proporcionara un peso molecular elevado. Además, el metalloceno debía ser apto para catalizar la obtención de polipropileno isotáctico, y proporcionar también en este caso un peso molecular elevado. Finalmente, la estructura de metalloceno debía estar constituida de modo que fuera fácil de obtener desde el punto de vista técnico de procedimiento, y que no se pudiera producir ninguna forma meso en la síntesis, que se debe separar de manera costosa, en caso contrario, para muchas aplicaciones.

Correspondientemente se encontraron los complejos de metales de transición definidos al inicio. Además se encontraron procedimientos para su obtención, compuestos empleados como productos intermedios para su obtención, el empleo de complejos de metales de transición para la polimerización de olefinas, así como procedimientos para la polimerización de olefinas.

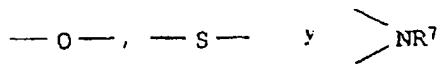
Los sustituyentes R^1 a R^3 son preferentemente un átomo de hidrógeno, un resto alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo o terc-butilo, así como los diferentes isómeros de pentilo o hexilo, o un resto arilo, como fenilo o naftilo, que puede no estar sustituido, o estar sustituido con restos alquilo a partir del grupo citado precisamente. Son igualmente preferentes sustituyentes R^1 a R^3 que forman un anillo saturado o insaturado, que presenta 5 a 10 átomos de carbono, con sustituyentes R^1 a R^3 adyacentes, o con sustituyentes del eslabón de puente A^1 .

Entre los metales de transición M en las fórmulas generales (Ia) y (Ib) son preferentes los elementos del 4^º subgrupo del sistema periódico, es decir, titanio, circonio y hafnio. Son especialmente preferentes titanio y circonio.

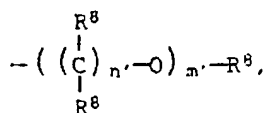
Se deben citar como ligandos X en especial los halógenos flúor, cloro, bromo y yodo, es especialmente preferente cloro. Entre los restos alquilo con 1 a 10 átomos de carbono entran en consideración especialmente metilo, etilo, propilo y butilo. El resto alquilo con 6 a 15 átomos de carbono preferente es el resto fenilo.

El número n corresponde a la valencia de M menos el número 2, es decir, para los complejos de titanio, circonio o hafnio, n es igual a 2, para los complejos de vanadio, niobio o tántalo, n es igual a 3, y para los elementos del subgrupo III del sistema periódico, es decir, escandio, itrio y lantano, y los lantanoides, n es igual a 1.

De los heteroligandos Y son preferentes



empleándose como sustituyentes en el átomo de nitrógeno en especial metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, terc-butilo, ciclohexilo, fenilo, bencilo y $\text{Si}(\text{R}^8)_3$. Los sustituyentes especialmente preferentes en el átomo de nitrógeno son también restos R^7 , que están mono- o polisustituidos por grupos que actúan como ácidos de Lewis, como $\text{Si}(\text{R}^8)_3$, SR^8 , OR^8 ,



5

OSi(R⁸)₃, N(R⁸)₂, P(R⁸)₂, o combinaciones de estos grupos, representando n' y m' respectivamente los números 1, 2, 3 o 4. Los grupos especialmente preferentes son en este caso OR⁸ y N(R⁸)₂. Los restos R⁷ substituidos especialmente preferentes son grupos alquilo con 1 a 10 átomos de carbono substituidos, en especial grupos metilo, grupos etilo, grupos n-propilo, grupos iso-propilo, grupos n-butilo, grupos terc-butilo y grupos ciclohexilo substituidos.

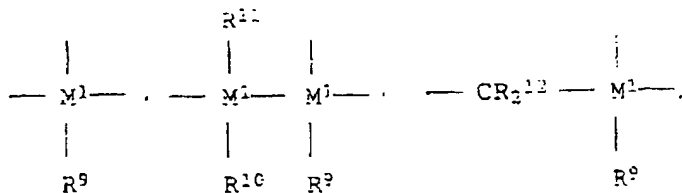
10

El grupo puente Z es generalmente un grupo atómico orgánico u organometálico triplemente enlazante, que está unido tanto directamente, como también a través de los eslabones de puente A y A¹, al sistema de anillo de ciclopentadienilo, así como a los heteroligandos Y.

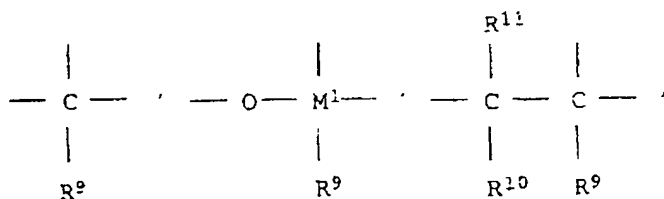
15

Los grupos puente Z apropiados son, a modo de ejemplo,

20

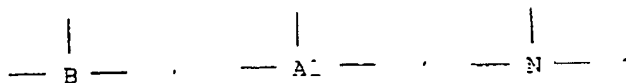


25

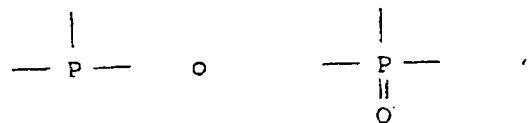


30

35



40



45

50

significando

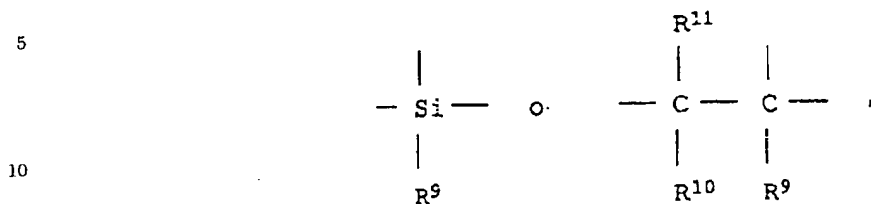
55

R⁹ a R¹² respectivamente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alquilo fluorado con 1 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo fluorado con 6 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo con 6 a 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi con 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alquenilo con 2 a 10 átomos de carbono, un grupo arilalquilo con 7 a 40 átomos de carbono, un grupo arilalquenilo con 8 a 40 átomos de carbono, o un grupo alquilarilo con 7 a 40 átomos de carbono, o formando dos restos R⁹ a R¹² con los átomos que los unen un anillo saturado o insaturado que presenta 4 a 15 átomos de carbono, y

60

M¹ silicio, germanio o estaño.

Como grupo puente Z son apropiados, a modo de ejemplo, los restos



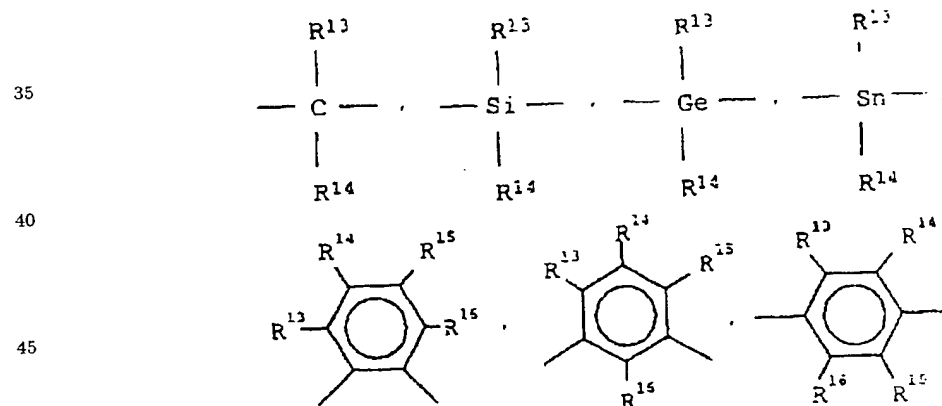
en los que

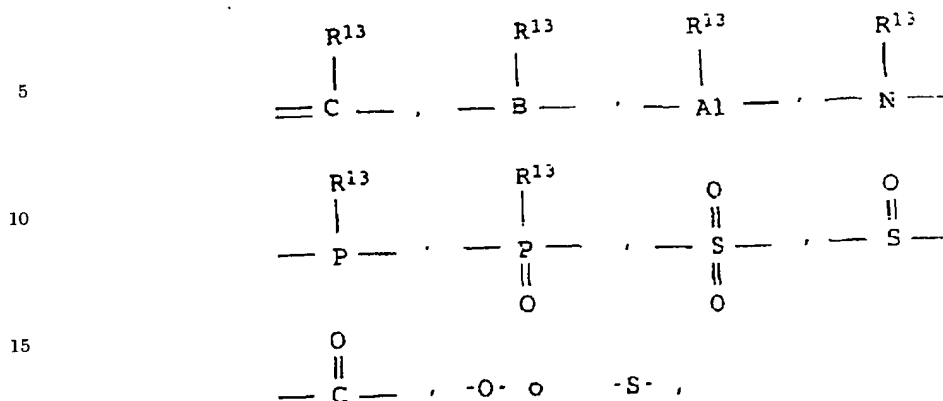
R⁹ a R¹¹ representan metilo, etilo, terc-butilo o fenilo. En el caso de los grupos puente Z se trata de modo especialmente preferente de Si(Me), Si(Ph), Si(t-Bu) o C(CH₃)₂C(CH₃).

Los eslabones de puente doblemente enlazantes A y A¹ provocan un segundo enlace del grupo puente Z en el sistema de anillo de ciclopentadienilo. Con ello se diferencia el lado "derecho" y el "izquierdo" del complejo de metaloceno, y es posible la generación de un centro de polimerización estereoselectivo.

El eslabón de puente A puede estar constituido a su vez por varios eslabones de puente A² doblemente enlazantes, siendo A preferentemente -(A²)_m- con m de 1 a 6. De modo especialmente preferente, el eslabón de puente A comprende 1 a 3 eslabones A², y en especial 2 eslabones A².

Los eslabones A¹ y A² son generalmente grupos atómicos orgánicos u organometálicos, que están constituidos preferentemente por un átomo puente substituido, o un anillo aromático substituido o no substituido. A¹ y A² son, a modo de ejemplo





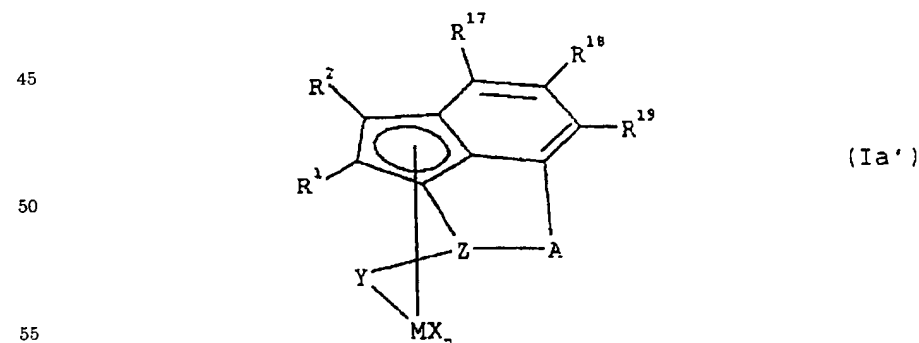
siendo A^1 y los eslabones A^2 aislados iguales o diferentes, y siendo

20 R¹³ a R¹⁶ iguales o diferentes, y significando respectivamente un átomo de hidrógeno, un átomo de
halógeno, un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alquilo fluorado con 1 a 10
átomos de carbono, un grupo arilo fluorado con 6 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo con 6 a
10 átomos de carbono, un grupo alcoxi con 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alquénilo con 2 a
25 10 átomos de carbono, un grupo arilalquilo con 7 a 40 átomos de carbono, un grupo arilalquénilo
con 8 a 40 átomos de carbono, o un grupo alquilarilo con 7 a 40 átomos de carbono, o formando dos
restos adyacentes, respectivamente con los átomos que los unen, un anillo saturado o insaturado
que presenta 5 a 15 átomos de carbono, o

30 formando un resto R^{13} a R^{16} de A^1 junto con un resto R^2 o R^3 adyacente un sistema de anillo saturado o insaturado, que presenta 5 a 15 átomos de carbono.

Los eslabones A¹ y A² contienen preferentemente como átomos puente carbono, silicio, nitrógeno u oxígeno. Como substituyentes en los átomos puente son preferentes hidrógeno, metilo, etilo y fenilo. Del mismo modo son preferentes anillos de fenilo, que pueden portar como substituyentes preferentes grupos metilo, etilo o fenilo.

Son especialmente preferentes complejos de metales de transición de las fórmulas generales (Ia) o (Ib), en las que el grupo A^1 con un resto R^2 o R^3 adyacente forma un anillo saturado o insaturado. En este caso, son muy especialmente preferentes complejos de metales de transición de la fórmula general (Ia')



60 en la que los grupos A^1 y R^3 de la fórmula general (Ia) forman conjuntamente un anillo insaturado que presenta 6 átomos de carbono, y

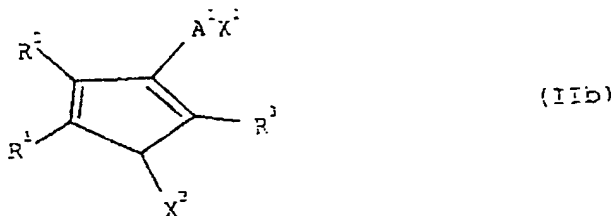
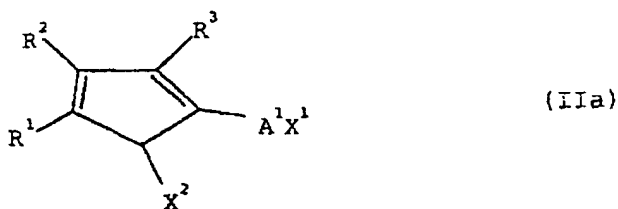
R¹⁷ a R¹⁹ significan respectivamente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo de 5 a 7 eslabones, que puede estar substituido por su parte por

alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, un grupo arilo con 6 a 15 átomos de carbono, o un grupo arilalquilo, o formando dos restos adyacentes, respectivamente con los átomos que los unen, un anillo saturado o insaturado que presenta 5 a 15 átomos de carbono, o $\text{Si}(\text{R}^4)_3$.

Los sustituyentes R^{17} a R^{19} son preferentemente un átomo de hidrógeno, un resto alquilo con 6 a 15 átomos de carbono, como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo o terc-butilo, así como los diversos isómeros de pentilo o hexilo, o un resto arilo, como fenilo o naftilo, que puede no estar sustituido, o estar sustituido con restos alquilo a partir del grupo citado precisamente. Del mismo modo son preferentes sustituyentes adyacentes R^{17} a R^{19} , que forman respectivamente un anillo saturado o insaturado que presenta 5 a 10 átomos de carbono con los átomos que los unen.

Los complejos de metales de transición según la invención se pueden presentar como tales. No obstante, también es posible que, además de los ligandos X, Y, y el sistema de anillo de ciclopentadienilo, estén coordinadas aún 1 a 3 bases de Lewis neutras, como tetrahidrofurano, dietiléter, trimetilamina o N,N-dimetilanilina, en el átomo de metal de transición. También es posible que los complejos de metal de transición se presenten como dímeros.

Para la obtención de los complejos de metal de transición según la invención se encontró un procedimiento que está caracterizado porque se hace reaccionar compuestos de ciclopentadieno de la fórmula general (IIa) o de la fórmula general (IIb)



en las cuales

R^1 a R^3 y A^1 tienen el significado citado anteriormente, y

X^1 representa hidrógeno o un halógeno, y

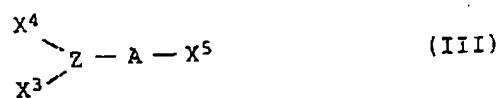
X^2 representa hidrógeno o un resto de la fórmula $\text{M}^2\text{R}^{20}_{(o-1)}$, en la que

M^2 significa un elemento del grupo principal 1 a 4 del sistema periódico,

R^{20} significa un halógeno, un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo con 5 a 7 eslabones, que puede estar sustituido por su parte por alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo con 6 a 15 átomos de carbono, o un grupo arilalquilo, pudiendo ser los restos R^{20} iguales o diferentes, y

o significa la valencia de M^2 ,

con compuestos de la fórmula general (III)

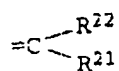


en los cuales

Z y A tienen el significado citado anteriormente,

X^3 y X^4 representan un halógeno respectivamente, y

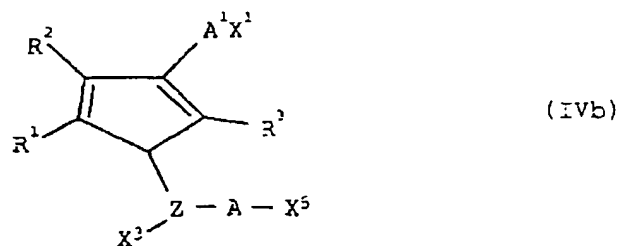
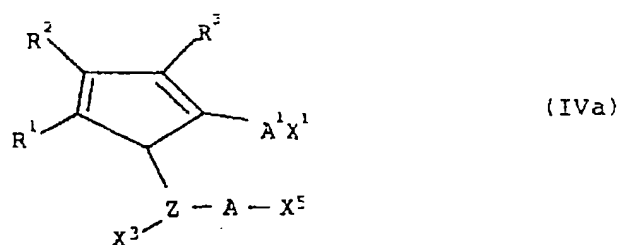
X^5 representa hidrógeno, un halógeno, o un grupo



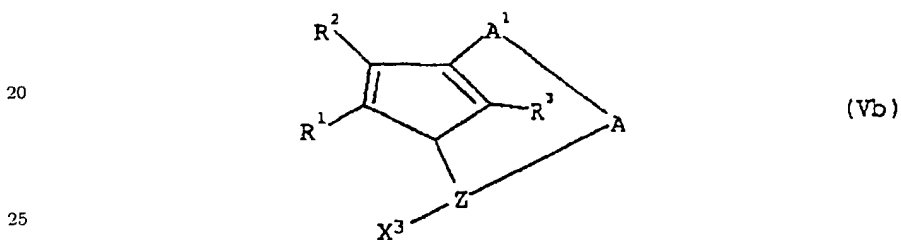
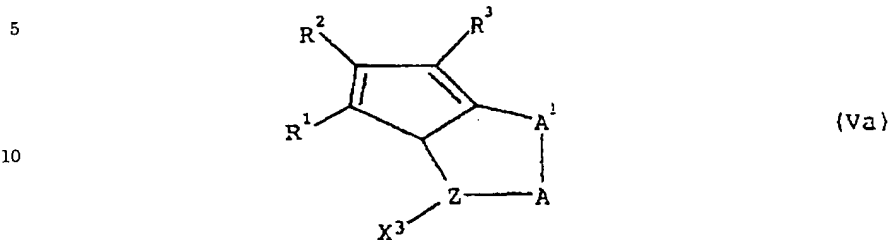
con

R^{21} y R^{22} respectivamente hidrógeno, alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 10 átomos de carbono o arilo con 6 a 15 átomos de carbono,

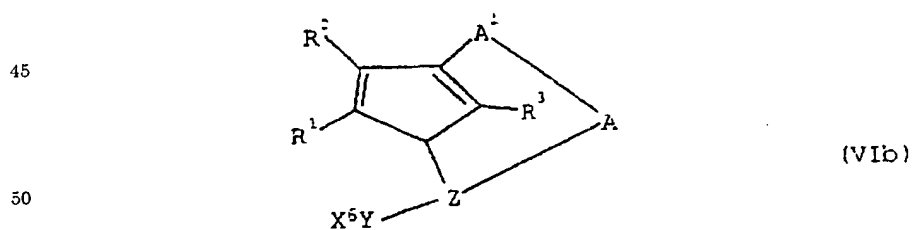
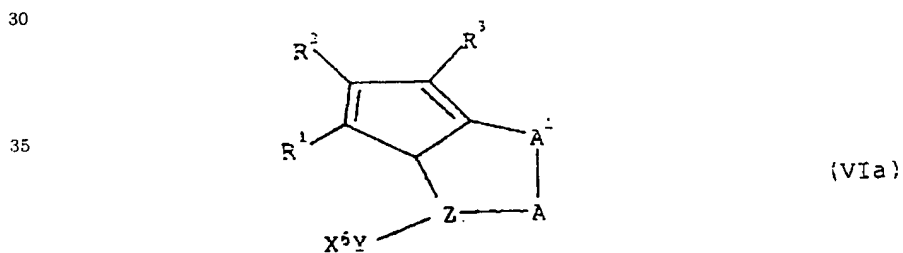
para dar compuestos de las fórmulas generales (IVa) o (IVb),



a partir de éstos se obtiene los compuestos de las fórmulas generales (Va) o (Vb) mediante cierre de anillo intramolecular,



que se hacen reaccionar para dar compuestos de las fórmulas generales (VIa) o (VIb),



en las cuales

55 X^6 representa hidrógeno o un resto de la fórmula $M^3R^{23}_{(p-1)}$, en la que

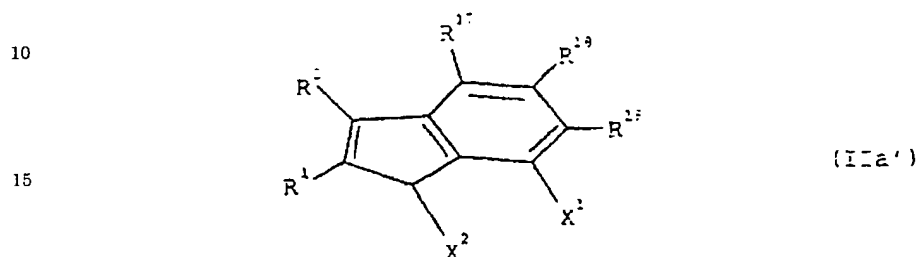
M^3 significa un elemento del grupo principal 1 a 4 del sistema periódico,

60 R^{23} significa un halógeno, un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo con 5 a 7 eslabones, que puede estar substituido por su parte por alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo con 6 a 15 átomos de carbono, o un grupo arilalquilo, pudiendo ser los restos R^{23} iguales o diferentes, y

p significa la valencia de M^3 ,

y que se transforman después en los complejos de metales de transición de las fórmulas generales (Ia) o (Ib).

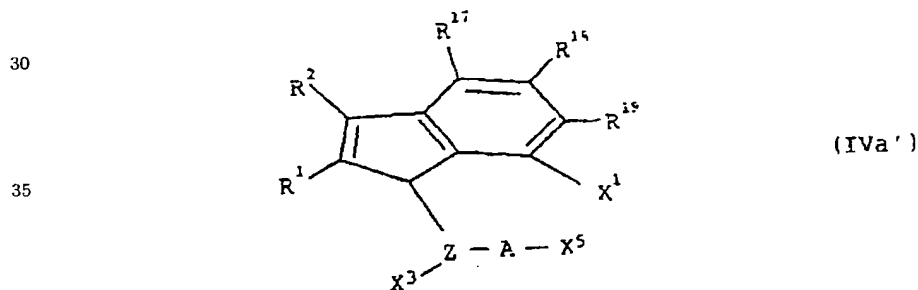
5 Un procedimiento preferente para la obtención de los complejos de metales de transición según la invención consiste en que se hace reaccionar compuestos de indeno de la fórmula general (IIa')



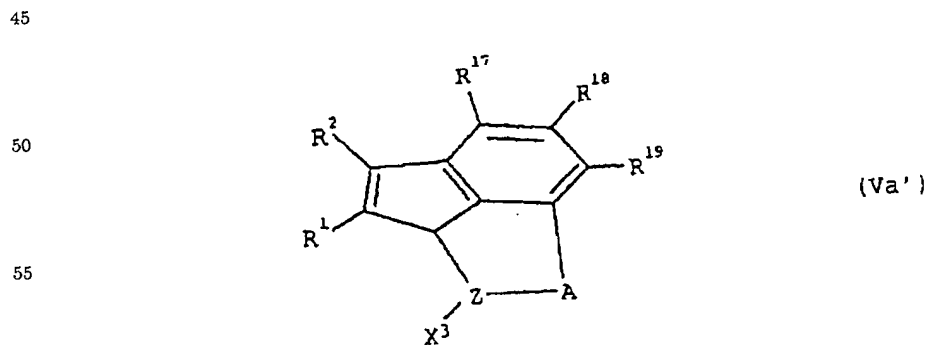
20 en la que X^1 , X^2 , R^1 , R^2 y R^{17} a R^{19} tienen el significado citado anteriormente,

con un compuesto de la fórmula general (III),

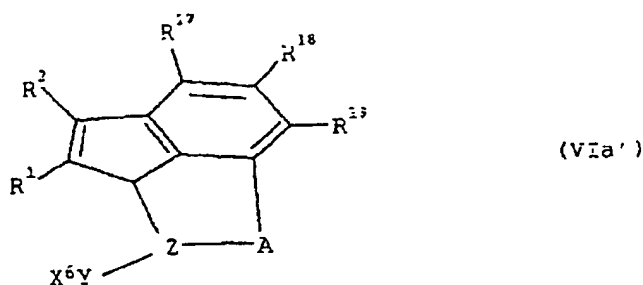
25 para dar compuestos de la fórmula general (IVa'),



40 en la que X^3 , X^5 , Z y A tienen el significado citado anteriormente, a partir de éstos se obtiene los compuestos de la fórmula general (Va') mediante cierre de anillo intramolecular,



60 que se hacen reaccionar para dar compuestos de la fórmula general (VIa')



15 en la que X^6 e Y tienen el significado citado anteriormente,

y que se transforman después en los complejos de metales de transición de la fórmula general (Ia').

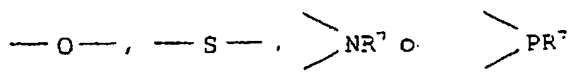
20 Los compuestos de partida (IIa), (IIa') y (IIb), así como (III), son conocidos, o se pueden obtener de modo conocido. En parte, éstos se encuentran disponibles comercialmente.

25 Su reacción se puede efectuar según los métodos habituales de sustitución en sistemas de ciclopentadieno, y se lleva a cabo generalmente en disolución, siendo preferente el empleo de disolventes etéricos, como dietiléter o THF. El orden de adición no es crítico en sí. Es preferente disponer los compuestos (IIa), (IIa') o (IIb) en el disolvente, y añadir el compuesto o los compuestos (III) sin diluir o en disolución. Esto se puede efectuar a temperaturas de -100 a $+100^\circ\text{C}$, preferentemente de -80 a $+30^\circ\text{C}$. Los productos (IVa), (IVa') o (VIb) se pueden obtener entonces, por ejemplo, mediante extracción (en el caso de uno o varios productos de reacción sólidos adicionales), o mediante destilación (en el caso de uno o varios productos de reacción líquidos adicionales).

30 El cierre de anillo intramolecular para dar los compuestos (Va), (Va') o (Vb) se puede llevar a cabo generalmente según los métodos conocidos de enlace C-C, C-heteroátomo o heteroátomo-heteroátomo, como se describe, por ejemplo, en Jerry March, Advanced Organic Chemistry, John Wiley & Sons, Nueva York 1985, u Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlín 197. Se deben citar
35 como reacciones especialmente apropiadas, en dependencia de la naturaleza de los restos A^1 , X^1 , A y X^5 , alquilado de Friedel-Crafts, acilado de Friedel-Crafts, copulado azoico, enlace a través de radicales, reacción de Wurtz, adición de un enlace heteroátomo-hidrógeno a un enlace múltiple C-C, C-heteroátomo o heteroátomo-heteroátomo (por ejemplo hidrosililado, hidroborado, hidroaminado), formación de bases de Schiff, formación de amidas, esterificado (también catalizado por compuestos organometálicos), eterificado, reacción de Grignard, copulado de McMurry, reacción de Diels-Alder, copulados cruzados de
40 compuestos aromáticos, reacción de Heck, copulado de Suzuki, reacción de Reformatsky, reacción de Wittig, reacción de Ritter, y reacciones de condensación (por ejemplo condensación aldólica, condensación de Knoevenagel, reacción de Perkin). En el caso de compuestos de la fórmula (IVa') son especialmente preferentes las reacciones de alquilado de Friedel-Crafts o acilado de Friedel-Crafts. También se puede llevar
45 a cabo el alquilado de Friedel-Crafts como síntesis de dos etapas, partiendo del compuesto insaturado y de la formación in situ del correspondiente precursor halogenado.

A continuación se hacen reaccionar los compuestos (Va), (Va') o (Vb) con compuestos de la fórmula YX^6X^7 , en los cuales

50 Y significa



60 representando

R^7 alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, arilo con 6 a 15 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 10 átomos de carbono, o alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, arilo con 6 a 15 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 10 átomos de carbono o alquilarilo con 7 a 18 átomos de carbono, mono- o polisustituido con $Si(R^8)_3, SR^8OR^8$

5



10

$OSi(R^8)_3, N(R^8)_2, P(R^8)_2$, o una combinación de los mismos, o $Si(R^8)_3$,

15

con

n' y m' respectivamente 1, 2, 3 o 4, y

R^8 hidrógeno, alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, arilo con 6 a 15 átomos de carbono, que puede estar substituido por su parte con grupos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, o cicloalquilo con 3 a 10 átomos de carbono.

siendo los restos R^8 iguales o diferentes.

y representando

X^6 y X^7 representan hidrógeno o un resto de la fórmula $M^3R^{23}_{(p-1)}$, en la que

M^3 significa un elemento del grupo principal 1 a 4 del sistema periódico,

30

R^{23} significa un halógeno, un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo con 5 a 7 eslabones, que puede estar substituido por su parte por alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo con 6 a 15 átomos de carbono, o un grupo arilalquilo, pudiendo ser los restos R^{23} iguales o diferentes, y

35

p significa la valencia de M^3 .

Mediante la reacción de YX^6X^7 con el resto X^3 se elimina un equivalente de un compuesto con la fórmula X^7X^3 bajo unión del enlace entre Z e Y . Los compuestos preferentes de la fórmula YX^6X^7 son aminas monosustituidas y alcoholes, o bien sus derivados organometálicos, son especialmente preferentes metilamina, etilamina, terc-butilamina y fenilamina. Si se libera un ácido en la reacción (es decir, si X^7 es un hidrógeno), se añade habitualmente una base a la mezcla de reacción.

40

Por regla general se lleva a cabo la reacción en disolución, siendo preferente el empleo de disolventes etéricos, como dietiléter o THF. El orden de adición no es crítico en sí. Es preferente disponer el compuesto (Va), (Va') o (Vb) en el disolvente, y añadir el compuesto YX^6X^7 en substancia, en disolución, o en forma de una hidrosal (por ejemplo u hidrocioruro), que se transforma después en la correspondiente base mediante una base fuerte. Esto se puede efectuar a temperaturas de -100 a $+100^\circ C$, preferentemente de -80 a $+70^\circ C$. En el caso de empleo de aminas se ha mostrado ventajoso emplear la amina en exceso doble, ya ue ésta actúa simultáneamente como base.

50

Se pueden hacer reaccionar los compuestos (VIa), (VIa') o (VIb) obtenidos de este modo según métodos conocidos para dar los correspondientes complejos metálicos. Se describen los métodos de complejo, por ejemplo, en la EP-A 416 815, EP-A 420 436 u Okuda et al., Organometallics, 1995, 14, 789-795. Preferentemente se emplean los compuestos (VIa), (VIa') o (VIb) con $X^6 = i$. La reacción se puede efectuar, a modo de ejemplo, con compuestos de Ti, Zr o Hf tetrasustituidos. En este caso, los metales preferentes son titanio y circonio. Preferentemente se emplean como substituyentes halógenos, en especial cloro. También se pueden emplear los tetrahalogenuro en forma de aductos de bases (por ejemplo con THF).

55

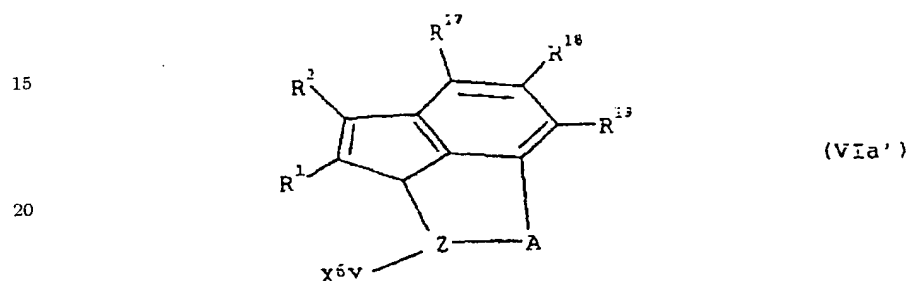
Por regla general se lleva a cabo la reacción en disolución, siendo preferente el empleo de disolventes etéricos, como dietiléter o THF. El orden de adición no es crítico en sí. Es preferente disponer el compuesto (Va), (Va') o (Vb) en el disolvente, y añadir el compuesto metálico en substancia o en disolución.

60

Esto se puede efectuar a temperaturas de -10 a $+100^{\circ}\text{C}$, preferentemente de -80 a $+30^{\circ}\text{C}$.

Los complejos de metales de transición (Ia), (Ia') y (Ib) según la invención se distinguen por una disposición asimétrica de los ligandos en el átomo metálico. Debido a esta estructura, los complejos de metales de transición (Ia), (Ia') y (Ib) no se pueden presentar en una forma meso. No obstante, a consecuencia de la substitución asimétrica en el ligando ciclopentadienilo, la polimerización se efectúa de manera estereoselectiva.

La presente invención se refiere además a los productos intermedios de la fórmula general (VIa') empleados para la obtención de los complejos de metales de transición según la invención (Ia')



en la que los substituyentes e índices tienen el siguiente significado:

R^1 , R^2 y R^{17} a R^{19} hidrógeno, alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, cicloalquilo de 5 a 7 eslabones, que puede estar substituido por su parte por alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, arilo con 6 a 15 átomos de carbono o arilalquilo, pudiendo formar los restos con restos adyacentes, respectivamente con los átomos que los unen, un anillo saturado o insaturado que presenta 5 a 15 átomos de carbono, o $\text{Si}(\text{R}^4)_3$ con

R^4 alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 10 átomos de carbono, o arilo con 6 a 15 átomos de carbono,

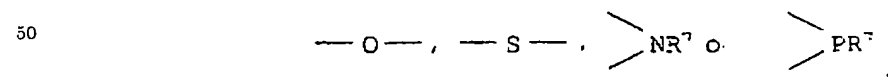
X^6 hidrógeno o un resto de la fórmula $\text{M}^3\text{R}^{23}_{(p-1)}$, en la que

M^3 significa un elemento del grupo principal 1 a 4 del sistema periódico,

R^{23} significa un halógeno, un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo con 5 a 7 eslabones, que puede estar substituido por su parte por alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo con 6 a 15 átomos de carbono, o un grupo arilalquilo, pudiendo ser los restos R^{23} iguales o diferentes, y

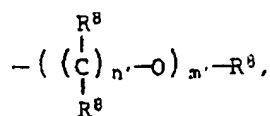
p significa la valencia de M^3 .

Y representa



representando

R^7 alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, arilo con 6 a 15 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 10 átomos de carbono, o alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, arilo con 6 a 15 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 10 átomos de carbono o alquilarilo con 7 a 18 átomos de carbono, mono- o polisubstituido con $\text{Si}(\text{R}^8)_3$, SR^8OR^8



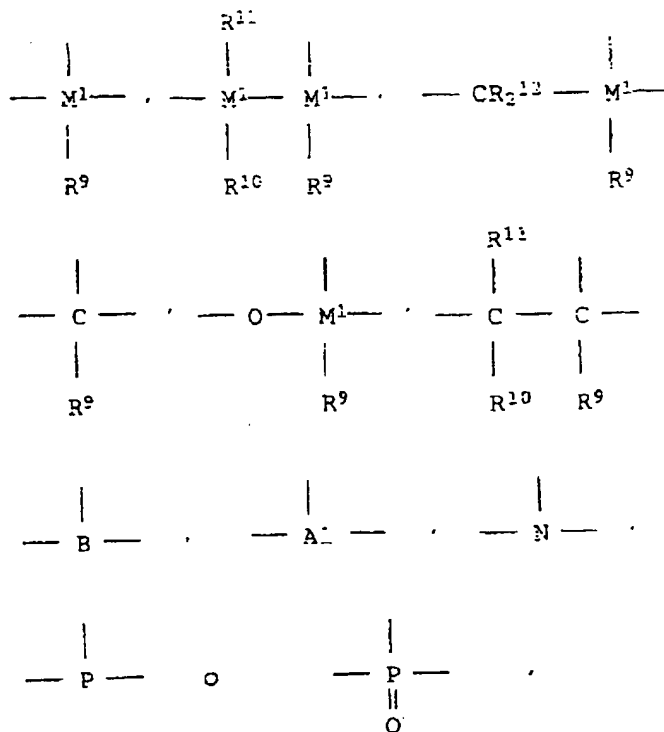
OSi(R⁸)₃, N(R⁸)₂, P(R⁸)₂, o una combinación de los mismos, o Si(R⁸)₃,
con

n' y m' respectivamente 1, 2, 3 o 4, y

R⁸ hidrógeno, alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, arilo con 6 a 15 átomos de carbono, que puede estar substituido por su parte con grupos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, o cicloalquilo con 3 a 10 átomos de carbono,

siendo los restos R⁸ iguales o diferentes, siendo

Z



significando

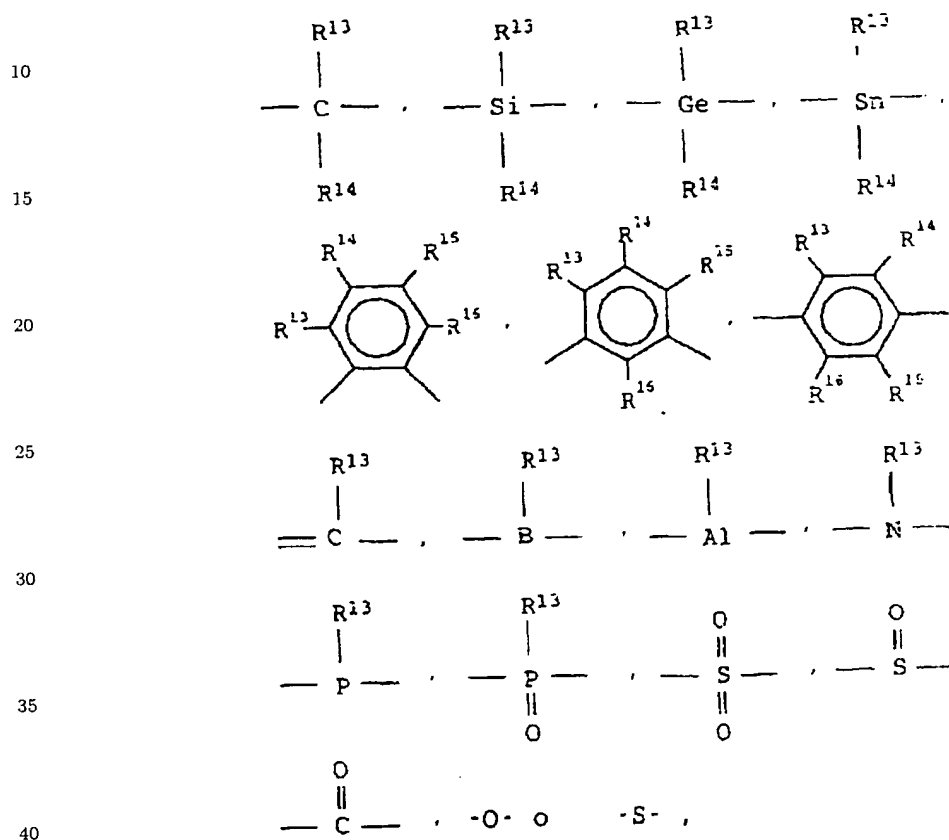
R⁹ a R¹² respectivamente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alquilo fluorado con 1 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo fluorado con 6 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo con 6 a 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi con 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alqueno con 2 a 10 átomos de carbono, un grupo arilalquilo con 7 a 40 átomos de carbono, un grupo arilalqueno con 8 a 40 átomos de carbono, o un grupo alquilarilo con 7 a 40 átomos de carbono, o formando dos restos R⁹ a R¹² con los átomos que los unen un anillo saturado o insaturado que presenta 4 a 15 átomos de carbono, y siendo

M¹ silicio, germanio o estaño, y significando

A un eslabón de puente $-(A^2)_m-$ con

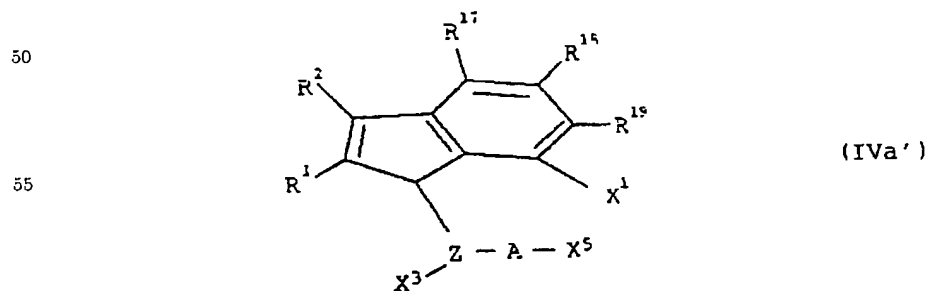
m de 1 a 6, y

5 A^2



siendo los eslabones A^2 aislados de A iguales o diferentes.

45 La presente invención se refiere además a los productos intermedios de la fórmula general (IVa') empleados para la obtención de complejos de metales de transición Ia' según la invención



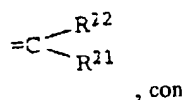
R¹, R² y R¹⁷ a R¹⁹ hidrógeno, alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, cicloalquilo de 5 a 7 eslabones, que puede estar substituido por su parte por alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, arilo con 6 a 15 átomos de carbono o arilalquilo, pudiendo formar los restos con restos adyacentes, respectivamente con los átomos que los unen, un anillo saturado o insaturado que presenta 5 a 15 átomos de carbono, o Si(R⁴)₃ con

R⁴ alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 10 átomos de carbono, o arilo con 6 a 15 átomos de carbono,

X¹ hidrógeno o un halógeno,

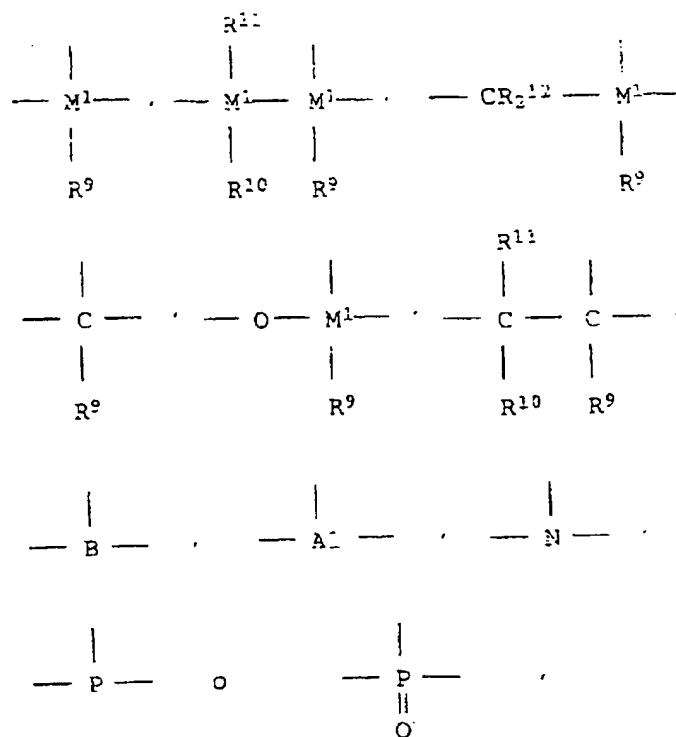
X³ un halógeno, y

X⁵ hidrógeno, un halógeno, o un grupo



R²¹ y R²² respectivamente hidrógeno, alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 10 átomos de carbono o arilo con 6 a 15 átomos de carbono,

Z



significando

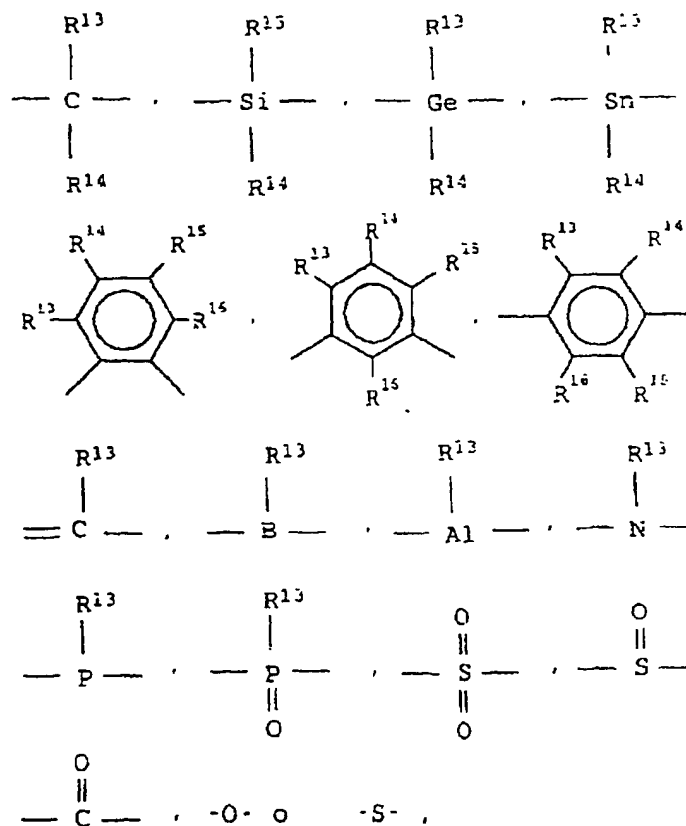
R⁹ a R¹² respectivamente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alquilo fluorado con 1 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo fluorado con 6 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo con 6 a 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi con 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alquenilo con 2 a 10 átomos de carbono, un grupo arilalquilo con 7 a 40 átomos de carbono, un grupo arilalquenilo con 8 a 40 átomos de carbono, o un grupo alquilarilo con 7 a 40 átomos de carbono, o formando dos restos R⁹ a R¹² con los átomos que los unen un anillo saturado o insaturado que presenta 4 a 15 átomos de carbono, y siendo

M¹ silicio, germanio o estaño, y significando

A un eslabón de puente -(A²)_m- con

m de 1 a 6, y

A²



siendo los eslabones A² aislados de A iguales o diferentes.

Los complejos de metales de transición según la invención son apropiados, a modo de ejemplo, para la polimerización de olefinas, y en especial para la polimerización de α -olefinas, es decir, hidrocarburos con dobles enlaces terminales. Los monómeros apropiados pueden ser compuestos funcionalizados con insaturación olefínica, como derivados de ésteres o amidas de ácido acrílico o metacrílico, a modo de ejemplo acrilatos, metacrilatos o acrilonitrilo. Son preferentes compuestos olefínicos apolares, a los cuales pertenecen también α -olefinas arilsubstituidas, como estireno. Las α -olefinas especialmente preferentes son 1-alquenos con 2 a 12 átomos de carbono lineales o ramificados, en especial 1-alquenos con 2 a 10 átomos de carbono lineales, como etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno o 4-metil-1-penteno. También se pueden polimerizar mezclas de estos monómeros.

La presente invención se refiere además a un procedimiento para la polimerización de olefinas, que está caracterizado porque se lleva a cabo la polimerización en presencia de complejos de metales de transición de las fórmulas (Ia), (Ia') o (Ib) y compuestos que forman iones metalocenio.

Los compuestos que forman iones metalocenio apropiados son, a modo de ejemplo, ácidos de Lewis fuertes, neutros, compuestos iónicos con cationes ácidos de Lewis, o compuestos iónicos con ácidos de Brønsted como cationes.

Son preferentes como ácidos de Lewis fuertes, neutros, los compuestos de la fórmula general (VII)



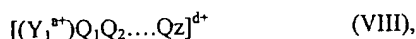
en la que

M⁴ significa un elemento del grupo principal III del sistema periódico, en especial B, Al o Ga, preferentemente B,

X⁸, X⁹ y X¹⁰ representan hidrógeno, alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, arilo con 6 a 15 átomos de carbono, alquilarilo, arilalquilo, alquilo halogenado o arilo halogenado, respectivamente con 1 a 10 átomos de carbono en el resto alquilo, y 6 a 20 átomos de carbono en el resto arilo, o flúor, cloro, bromo o yodo, en especial arilos halogenados, preferentemente pentafluorfenilo.

Son especialmente preferentes los compuestos de la fórmula general (VII), en la que X⁸, X⁹ y X¹⁰ son iguales, preferentemente tris(pentafluorfenil)borano.

Son apropiados como compuestos iónicos con cationes ácidos de Lewis los compuestos de la fórmula general (VIII)



5 en los cuales

Y_1 significa un elemento del grupo principal I a VI, o del subgrupo I a VIII del sistema periódico,

10 Q_1 a Q_z representan restos con carga negativa simple, como alquilo con 1 a 28 átomos de carbono, arilo con 6 a 15 átomos de carbono, alquilarilo, arilalquilo, ambos respectivamente con 6 a 20 átomos de carbono en el resto arilo y 1 a 28 átomos de carbono en el resto alquilo, cicloalquilo con 3 a 10 átomos de carbono, que puede estar substituido, en caso dado, con grupos alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, halógeno, alcoxi con 1 a 28 átomos de carbono, ariloxi con 6 a 15 átomos de carbono, grupos sililo o mercaptilo,

15 a representa números enteros de 1 a 6,

z números enteros de 0 a 5,

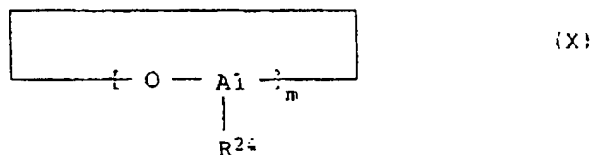
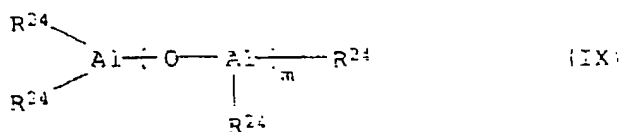
20 d corresponde a la diferencia a - z, siendo d, no obstante, mayor o igual a 1.

Son especialmente apropiados cationes carbonio, cationes oxonio, y cationes sulfonio, así como complejos metálicos de transición catiónicos. En especial se deben citar el catión trifenilmetilo, el catión plata, y el catión 1,1'-dimetilferrocenilo. Preferentemente, éstos no poseen contraiones coordinativos, 25 en especial compuestos de boro, como se citan también en la WO 91/09882, preferentemente borato de tetraquis(pentafluorfenilo).

Se citan compuestos iónicos con ácidos de Brönsted como cationes, e igualmente contraiones no coordinativos, en la WO 91/09882, el catión preferente es el catión N,N-dimetilanilinio.

30 La cantidad de ácidos de Lewis fuertes, neutros, compuestos iónicos con cationes ácidos de Lewis, o compuestos iónicos con ácidos de Brönsted como cationes, empleados en el procedimiento según la invención, asciende preferentemente a 0,1 hasta 10 equivalentes, referido al complejo de metal de transición (Ia), (Ia') o (Ib).

35 Como compuesto que forma iones metalocenio son especialmente apropiados compuestos de alumoxano de cadena abierta o cíclicos, de la fórmula general (IX) o (X)



significando R^{24} un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, preferentemente un grupo metilo o etilo, y representando m un número entero de 5 a 30, preferentemente 10 a 25.

60 La obtención de estos compuestos oligómeros de alumoxano se efectúa habitualmente mediante reacción de una disolución de trialquilaluminio con agua, y se describe, entre otras, en la PE-A 284 708, y la US A 4 794 096.

La obtención de estos compuestos de alumoxano oligómeros se efectúa habitualmente mediante reacción de una disolución de trialquilaluminio con agua, y se describe, entre otras, en la EP-A 284 708 y la US-A 4 794 096.

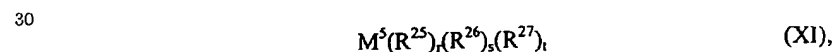
5 Por regla general, los compuestos oligómeros de alumoxano obtenidos en este caso se presentan como mezclas de moléculas en cadena de diferente longitud, tanto lineales como también cíclicas, de modo que m se debe considerar como valor medio. Los compuestos de alumoxano se pueden presentar también en mezcla con otros alquilos metálicos, preferentemente con alquilos de aluminio.

10 Se ha mostrado ventajoso emplear los complejos de metal de transición (Ia), (Ia') o (Ib), y los compuestos de alumoxano oligómeros de las fórmulas generales (IX) o (X) en cantidades tales, que la proporción molar entre aluminio del compuesto de alumoxano oligómero y el metal de transición del complejo de metal de transición se sitúa en el intervalo de 10 : 1 a 106 : 1, en especial en el intervalo de 10 : 1 a 10⁴ : 1.

15 Además se pueden emplear como compuestos que forman iones metallocenio, en lugar de los compuestos de alumoxano de las fórmulas generales (IX) o (X), los ariloxialumoxanos, como se describen en la US-A 5 391 793, amino-aluminoxanos, como se describen en la US-A 5 371 260, hidroccloruros de aminoaluminoxano, como se describen en la PE-A 633 264, siloxialuminoxanos, como se describe en la
20 PE-A 621 279, o mezclas de los mismos.

En el procedimiento según la invención se emplean preferentemente tanto los complejos de metal de transición (Ia), (Ia') o (Ib), como también los compuestos que forman iones metallocenio en disolución, siendo especialmente preferentes hidrocarburos con 6 a 20 átomos de carbono, en especial xilenos y tolueno.
25

Se pueden emplear aún como componentes adicionales compuestos metálicos de la fórmula general (XI)



35 en la que

M⁵ significa un metal alcalino o alcalinotérreo, o un metal del grupo principal III del sistema periódico, es decir, boro, aluminio, galio, indio o talio,

40 R²⁵ significa hidrógeno, alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, arilo con 6 a 15 átomos de carbono, alquilarilo o arilalquilo, respectivamente con 1 a 10 átomos de carbono en el resto alquilo, y 6 a 20 átomos de carbono en el resto arilo,

45 R²⁶ y R²⁷ significan hidrógeno, halógeno, alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, arilo con 6 a 15 átomos de carbono, alquilarilo, arilalquilo o alcoxi, respectivamente con 1 a 10 átomos de carbono en el resto alquilo, y 6 a 20 átomos de carbono en el resto arilo,

r significa un número entero de 1 a 3,

y

50 s y t significan números enteros de 0 a 2, correspondiendo la suma r + s + t a la valencia de M⁵.

De los compuestos metálicos de la fórmula general (XI) son preferentes aquellos compuestos

en los que

55 M⁵ significa litio, magnesio o aluminio, y

R²⁶ y R²⁷ representan alquilo con 1 a 10 átomos de carbono.

60 Los compuestos metálicos especialmente preferentes de la fórmula (XI) son n-butil-litio, n-butil-n-octil-magnesio, n-butil-n-heptilmagnesio, tri-n-hexil-aluminio, triisobutilaluminio, trietil-aluminio y trimetilaluminio.

Si se emplea un compuesto metálico de la fórmula (XI), éste está contenido preferentemente en una cantidad tal en el sistema catalizador, que la proporción molar de M^5 a partir de la fórmula (XI) respecto a metal de transición M a partir de la fórmula (Ia), (Ia') o (Ib) asciende a 800 : 1 hasta 1 : 1, en especial 500 : 1 a 50 : 1.

En el procedimiento de polimerización según la invención se pueden emplear los complejos de metal de transición (Ia), (Ia') o (Ib) también sobre un material soporte.

Preferentemente se emplean como materiales soporte substratos finamente divididos, que presentan en general un diámetro de partícula en el intervalo de 1 a 300 μm , en especial de 20 a 90 μm . Los materiales soporte apropiados son, a modo de ejemplo, óxidos inorgánicos de silicio, de aluminio, de titanio, o de uno de los metales del grupo principal I o II del sistema periódico, o mezclas de estos óxidos, de los cuales es preferente en especial gel de sílice, además de óxido de aluminio u óxido de magnesio, o un silicato estratificado.

Por ejemplo para la eliminación de agua adsorbida, se puede someter el soporte a un tratamiento térmico, llevándose a cabo tal tratamiento generalmente a temperaturas en el intervalo de 80 a 200°C, preferentemente de 100 a 150°C, o se puede calcinar el mismo. También se puede tratar químicamente el soporte, empleándose generalmente agentes desecantes habituales, como alquilos metálicos, preferentemente alquilos de aluminio, clorosilanos o SiCl_4 .

Los soportes apropiados son también poliolefinas finamente divididas, a modo de ejemplo polipropileno finamente dividido.

El procedimiento según la invención se puede efectuar en los reactores habituales para la polimerización de olefinas, de manera discontinua, o preferentemente de manera continua. Los reactores apropiados son, entre otros, calderas de agitación accionadas continuamente, reactores de lecho pulverulento agitados, columnas de burbujas con circulación en bucles o reactores de lecho fluidizado, pudiéndose emplear, en caso dado, también una serie de varios reactores conectados en serie, del mismo o de diferente tipo. Se pueden llevar a cabo las reacciones de polimerización en la fase gaseosa, en suspensión, en monómeros líquidos y supercríticos o en disolventes inertes.

Las condiciones de polimerización no son críticas en sí. Se han mostrado apropiadas presiones de 1 a 3500 bar, preferentemente de 2 a 100 bar, y en especial de 10 a 40 bar, así como temperaturas de 0 a 400°C, preferentemente de 20 a 250°C, y en especial de 50 a 100°C.

El peso molecular medio de los polímeros se puede controlar con los métodos habituales en la técnica de polimerización, a modo de ejemplo mediante alimentación de reguladores, como hidrógeno.

Con los complejos de metales de transición según la invención se pueden obtener de modo especialmente preferente homo- o copolímeros de etileno o de propileno con otros 1-alquenos con 2 a 12 átomos de carbono.

De modo especialmente preferente, los homo- o copolímeros de propileno con otros 1-alquenos con 2 a 12 átomos de carbono, obtenibles con los complejos de metales de transición (Ia), (Ia') o (Ib), son homopolímeros de propileno o copolímeros de propileno con etileno y/o 1-buteno. Los copolímeros de propileno pueden presentar estructura estadística. No obstante, también se pueden presentar en forma de los denominados copolímeros en bloques o de impacto. Los homo- o copolímeros de propileno se distinguen por un peso molecular elevado, y en especial por una estructura isotáctica de las cadenas de polímero.

De modo especialmente preferente, los homo- o copolímeros de etileno con otros 1-alquenos con 2 a 12 átomos de carbono, obtenibles con los complejos de metales de transición (Ia), (Ia') o (Ib), son homopolímeros de etileno o copolímeros de etileno con propileno, 1-buteno, 1-hexeno y/o 1-octeno. Los homo- o copolímeros de etileno se distinguen por un peso molecular m y elevado. Ya que en su obtención se puede observar una alta incorporación de comonómeros, son accesibles copolímeros con un contenido elevado en comonómeros, o es posible llegar a los copolímeros deseados con una mezcla de monómeros, que presenta un contenido en comonómeros relativamente reducido, y que, por lo tanto, trae ventajas técnicas de procedimiento en la polimerización.

Los homo- o copolímeros de etileno o de propileno con otros 1-alquenos con 2 a 12 átomos de carbono, obtenibles con los complejos de metales de transición según la invención, presentan buenas propiedades

técnicas de aplicación, y son apropiados para la obtención de fibras, láminas o cuerpos huecos.

Ejemplos

5 Ejemplo 1

Síntesis de ligando y complejo de metaloceno

Se llevaron a cabo todas las síntesis bajo exclusión de aire y humedad. Los reactivos, disolventes e instalaciones estaban preparados correspondientemente. El esquema de reacción está representado en la figura 1.

a) Síntesis de fluorenillitio (compuesto II)

Se añadieron a una disolución de 25 g (0,15 moles) de fluoreno en 220 ml de dietiléter bajo agitación 113 ml de una disolución 1,6 M de n-butilitio en hexano (0,18 moles). Para la reacción completa se llevó a ebullición 6 h bajo reflujo, y después se agitó urante la noche a temperatura ambiente. A continuación se eliminó el disolvente en vacío, se lavó el polvo amarillo obtenido varias veces con éter de petróleo, y se secó en vacío. Se obtuvo fluorenillitio (compuesto II) en rendimiento casi cuantitativo.

b) Síntesis de alilclorofluorenilmethylsilano (compuesto IV)

Se disolvieron 8,6 g (50 mmoles) de compuesto II en 250 ml de dietiléter. A esto se añadió a temperatura ambiente bajo agitación 11,1 g (72 mmoles) de alildiclorosilano (compuesto III). Se agitó 3 horas más a temperatura ambiente. A continuación se eliminó el disolvente completamente en vacío, y se recogió el residuo en 200 ml de éter de petróleo. Se centrifugó el cloruro de litio, se concentró la disolución excedente por evaporación a un volumen de aproximadamente 20 ml, y se cristalizó el producto de reacción a -78°C. El rendimiento ascendía a 8,59 (60,4%).

¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 0,29 (s, 3H, pos.1), 1,56 (sistema AB, 2H, pos.2), 4,16 (s, 1H, pos.5), 4,83 (dm, 1H, pos.4), 4,86 (dm, 1H, pos.4), 5,49 (m, 1H, pos.3), 7,35 (m, 2H, pos.B, B', C, C'), 7,41 (t, 2H, pos.B, B', C, C'), 7,69 (m, 2H, pos. A, A', D, D'), 7,87 (d, 2H, pos. A, A', D, D').

La asignación de las señales de NMR se puede extraer de la figura 2.

c) Síntesis de 10-cloro-10,12-dimetil-9,1-silanopropanofluoreno (compuesto V)

Se disolvieron 8,59 g (30 mmoles) de compuesto IV en 150 ml de benceno. Se añadió esta disolución bajo agitación a una suspensión constituida por 4,5 g (34 mmoles) de cloruro de aluminio y 150 ml de benceno, que estaba mezclada con una gota de HCl al 37 %. Se agitó 3 horas a temperatura ambiente, y después se añadió 6 ml (4,68 g, 40 mmoles) de tetraetilmethylendiamina (TMEDA), tras lo cual precipitó el complejo de cloruro de aluminio-TMEDA formado. Se separó la disolución excedente por decantación, se eliminó el disolvente en vacío, y se recogió el residuo en 200 ml de éter de petróleo. Se separaron los componentes no disueltos mediante centrifugado, se concentró la disolución excedente por evaporación a aproximadamente 30 ml, y se cristalizó a -78°C. Se recristalizó la sustancia obtenida a partir de éter de petróleo. Se obtuvo un producto sólido blanco. El rendimiento scendía a 2,31 g (27%).

¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm): -0,45 (s, 3H, pos.5), 0,52-0,59 (m, 2H, pos.4), 1,35 (s, 3H, pos.3), 2,95 (sept., 1H, pos.2), 3,75 (s, 1H, pos.1), 7,05-7,85 (m, 7H, H arom.)

¹³C-NMR (CDCl₃) δ (ppm): -2,41 (q, J = 123,2 Hz, pos.A), 20,4 (q, J = 125,9 Hz, pos.B), 25,5 (t, pos. C), 31,7 (d, J = 122,7 Hz, pos.D), 40,6 (d, J = 129 Hz, pos.E), 118,4, 120,8, 121,9, 124,4, 126,6, 127,2, 128,0 (d, J = 160 Hz, pos.F), 140,4, 140,5, 141,5, 142,1, 143,9 (s, á omos de C cuaternarios)

La asignación de las señales de NMR se puede extraer de la figura 3.

Espectrometría de masas (EI, 1mA, 70 eV) (m/z, int. rel.): [M⁻] (284, 43); [M⁻-C₃H₆⁺] (242, 100)

Análisis de CH: C: calculado: 71,68, hallado: 71,75; H: calculado: 6,01, hallado: 5,94.

d) Síntesis de 10-metil-10-metilamino-12-metil-9,1-silapropano-fluoreno (compuesto VI)

A través de una disolución de 2,31 g (8 moles) de compuesto V en 400 ml de dietiléter bajo agitación, a temperatura ambiente durante 2 horas, se condujo metilamina, que se generó a partir de hidrocloreto de metilamonio e hidróxido potásico, y se secó por medio de plaquetas de KOH y óxido de calcio. Se agitó 2 horas más, y después se eliminó el disolvente en vacío. Se recogió el residuo en 200 ml de éter de petróleo. Se separaron los componentes no disueltos mediante centrifugado, se concentró la disolución excedente por evaporación, y se cristalizó a -78°C . El rendimiento ascendía a 1,1 g (49 %).

10 e) Síntesis de complejo de metalloceno (compuesto I)

Se disolvieron 1,03 g (3,7 mmoles) de compuesto I en 30 ml de dietiléter, y se temperó a -78°C . En el intervalo de 20 minutos se añadió 4,62 ml (7,4 mmoles) de butillitio (1,6 M en heptano), se agitó 2 horas a -78°C , y a continuación 2 horas a temperatura ambiente. A continuación se eliminó el disolvente de la disolución naranja en vacío, y se recogió el residuo en 30 ml de THF. A esto se añadió a -78°C en el intervalo de 40 minutos un total de 1,79 g (4,75 mmoles) de tetracloreto de circonio * 2 THF sólido. Bajo agitación se calentó lentamente a temperatura ambiente. A continuación se eliminó el disolvente en vacío. Tras adición de tolueno se separó cloruro de litio y tetracloreto de circonio * 2 THF excedente. Se añadió éter de petróleo a la disolución, y se cristalizó a -78°C . Se obtuvo un producto sólido naranja. El rendimiento ascendía a 1,2 g (74 %).

Ejemplo 2

Soporte del complejo de metalloceno

Se dispusieron 20 ml de tolueno en un matraz de 50 ml con agitador magnético. A esto se añadieron 109 mg (0,14 mmoles) de tetraquis(pentafluorfenil)borato de N,N-dimetilanilinio, 60 mg (0,14 mmoles) de compuesto I, y 2,6 g de gel de sílice desactivado con triisobutilaluminio (ES 70 X, firma Crosfield). Se calentó la mezcla obtenida a 80°C durante 1 hora. A continuación se eliminó el disolvente en vacío. Se obtuvo aproximadamente 2,8 g de catalizador soportado.

Ejemplo 3

Homopolimerización de etileno

Se dispusieron 400 ml de iso-butano y 170 mg de trietilaluminio en un autoclave de acero de 1 l agitado, tras barrido minucioso con nitrógeno y temperado a la temperatura de polimerización de 70°C . Después se introdujeron por barrido 270 mg de catalizador soportado, obtenido en el ejemplo 2, con 6 ml más de iso-butano, y se aplicó a presión etileno a una presión total de 38 bar. Se mantuvo constante la presión en el autoclave mediante dosificación subsiguiente de etileno. Después de 90 minutos se interrumpió la polimerización mediante descompresión del autoclave. Se produjeron 30 g de polímero en forma de una sémola convenientemente susceptible de esparcido, que presentaba una viscosidad (valor η , determinado según ISO 1628-3 a 35°C en decalina) de 10,07 dl/g.

45 Ejemplo 4

Copolimerización de etileno-1-hexeno

Se dispusieron 500 ml de iso-butano, 120 mg de trietilaluminio y 40 ml de 1-hexeno en un autoclave de acero de 1 l agitado, tras barrido minucioso con nitrógeno y temperado a la temperatura de polimerización de 70°C . Después se introdujeron por barrido 50 mg de catalizador soportado con 6 ml más de iso-butano, y se aplicó a presión etileno a una presión total de 38 bar. Se mantuvo constante la presión en el autoclave mediante dosificación subsiguiente de etileno. Después de 90 minutos se interrumpió la polimerización mediante descompresión del autoclave. Se produjeron 200 g de polímero en forma de una sémola convenientemente susceptible de esparcido, que presentaba una viscosidad (valor η , determinado según ISO 1628-3 a 135°C en decalina) de 4,23 dl/g, y un contenido en 1-hexeno (determinado mediante espectroscopía IR) de un 2,1 % en peso.

Ejemplo 5

Polimerización de propileno

Se dispusieron 500 ml de propileno líquido en un autoclave de acero de 1 l agitado, tras barrido minucioso con nitrógeno. A esto se añadieron 3 ml de disolución de metilalumoxano (1,53 moles/l en tolueno). A continuación se añadió una mezcla de 5 mg de complejo de metalloceno obtenido en el ejemplo 1, y 6,5 ml más de disolución de metilalumoxano. Después se calentó el autoclave a 60°C. Se ajustó una presión de 26 bar. Se mantuvo constante la presión en el autoclave mediante dosificación subsiguiente de propeno. Después de 90 minutos se interrumpió la polimerización mediante descompresión del autoclave. Se produjo 1 g de polímero como polvo blanco. La temperatura de fusión (determinada mediante DSC) ascendía a 148°C, la fracción de pentadas mmmm (determinada mediante espectroscopía ^{13}C -NMR) era un 61%, y la viscosidad (valor η , determinado según ISO 1628-3 a 135°C en decalina) ascendía a 3,01 dl/g.

Ejemplo 6

Síntesis de ligando y complejo de metalloceno

Se llevaron a cabo todas las síntesis bajo exclusión de aire y humedad. Los reactivos, disolventes e instalaciones estaban preparados correspondientemente. El esquema de reacción está representado en la figura 1.

a) Síntesis de diclorofluorenil- β -metalilsilano (compuesto VIII)

Se disolvieron 13,01 g (75,14 mmoles) de fluorenilitio (compuesto II; obtenido como en el ejemplo 1a) en 250 ml de dietiléter, y se esterificaron muy rápidamente a 0°C con 22,40 g (118,18 mmoles) de tricloro- β -metalilsilano. Después de 30 minutos de tiempo de reacción a 0°C se agitó tres horas a temperatura ambiente, después se eliminó sensiblemente el disolvente mediante destilación, se precipitó el LiCl con 75 ml de pentano, y se centrifugó. Se concentró la disolución por evaporación a la mitad de su volumen, y se conservó a -78°C. En este caso, el producto precipitó como sustancia sólida amarilla, que se fundió durante el calentamiento a temperatura ambiente para dar un aceite viscoso de color naranja. Tras cristalización a partir de pentano repetida varias veces se obtuvo 7,1 g (22,24 mmoles; 29,6%) de diclorofluorenil- β -metalilsilano.

Datos espectroscópicos NMR

 ^1H -NMR (C_6D_6 , δ en ppm):

7,77 (d, $J = 7,6$ Hz)) 4H, átomos de H aromáticos
 7,66 (d, $J = 7,6$ Hz)) en C-1, C-4, C-5, C-8
 7,29 ("t", 2H)) 4H, átomos de H aromáticos
 7,66 ("t", 2H)) en C-2, C-3, C-6, C-7
 4,57 (s, 1H, H olefínico en posición γ)
 4,31 (s, 1H, H olefínico en posición γ)

3,97 (s, 1H, H alílico en C-9)
 1,41 (s, 2H, átomos de H metilénicos del grupo alilo)
 1,41 (s, 3H, átomos de H metílicos)

 ^{13}C -NMR (C_6D_6 , δ en ppm):

143,4 - 120,1 (átomos de C aromáticos, átomos de C olefínicos)
 113,4 (t, átomo de C olefínico del grupo alilo, $J = 155,9$ Hz)
 44,3 (t, átomo de C metilénico del grupo alilo, $J = 122,5$ Hz)

ES 2 185 358 T3

24,4 (q, átomo de C metílico, $J = 126,1$ Hz)

Análisis de CH: C: calculado: 64,4, hallado: 67,0; H: calculado: 5,0, hallado: 5,2.

5 b) Síntesis de 10,10-dicloro-12,12-dimetil-9,1-(silapropano)fluoreno (compuesto IX)

Se añadieron a una suspensión de 1,77 g (13,27 mmoles) de AlCl_3 en 80 ml de benceno 2 gotas de disolución de HCl al 37 %. A esto se goteó bajo agitación a temperatura ambiente una disolución de 4,2 g (13,15 mmoles) de compuesto VIII en 100 ml de benceno. Una vez concluida la adición se agitó 90 minutos, después se añadió 2,03 g (17,45 mmoles) de TMEDA para la separación de AlCl_3 . Se separó el benceno por destilación en vacío a partir de la disolución centrifugada. Se recogió el residuo marrón oleaginoso en 80 ml de éter de petróleo, y se cristalizó a -25°C . Se produjeron cristales incoloros aciculares, que se pudieron recrystalizar a partir de éter de petróleo.

15 Rendimiento: 20,7 g (6,66 mmoles; 50,2%; punto de fusión: $113-114^\circ\text{C}$).

Datos espectroscópicos NMR

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , δ en ppm):

20 7,69 (m, 2H, átomos de H aromáticos)

7,56 (d, 1H, $J = 7,5$ Hz, átomos de H aromáticos de las posiciones 4, 5 u 8)

25 7,25 (m, 3H, átomos de H aromáticos)

7,08 (d, 1H, $J = 7,7$ Hz, átomos de H aromáticos de las posiciones 4, 5 u 8)

3,95 (s, 1H, H alílico en C-9)

30 1,21 (sistema AB, 2H, átomos de H metilénicos diastereótopos del anillo de seis eslabones, $J_{AB} = 15,5$ Hz; $V_A - V_B = 79,4$ Hz)

1,22 (s, 3H, átomos de H metílicos)

35 1,15 (s, 3H, átomos de H metílicos)

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , δ en ppm):

40 144,5)

142,1)

141,8) s, átomos de C aromáticos cuaternarios

45 141,4)

137,9)

50 127,5)

127,0)

124,8) dobletes de los átomos de C

55 123,0) aromáticos restantes

120,8)

60 119,0)

Análisis de CH: C: calculado: 64,0, hallado: 64,5; H: calculado: 5,0, hallado: 5,4.

c) Reacción del compuesto IX con fenilgrignard (C_6H_5-MgBr)

Se disolvieron 2,5 g (7,83 mmoles) de compuesto IX en THF. Se añadió rápidamente a temperatura ambiente a la disolución ligeramente amarillenta bajo agitación el fenilgrignard disuelto en THF. La mezcla de reacción se tiñó inmediatamente de naranja. Se agitó durante la noche. Tras eliminación del disolvente en vacío se obtuvo una papilla cristalina de color naranja, que se recogió en éter de petróleo. Resultó una fase de éter de petróleo amarilla, que separó por centrifugado de un producto sólido amarillo insoluble en éter de petróleo. Se concentró completamente por evaporación la fase de éter de petróleo, y ésta proporcionó un aceite naranja.

Se recogió el producto sólido en tolueno, y se calentó a aproximadamente $50^\circ C$. Se obtuvo una fase de tolueno amarilla, que se separó por centrifugado de un producto sólido blanco. A partir de la fase de tolueno se obtuvo igualmente, tras eliminación del disolvente, un aceite naranja altamente viscoso. La absorción en hexano y el calentamiento a $50^\circ C$ proporcionaron una fase de hexano amarilla, y un polvo blanco insoluble. Tras separación por centrifugado y concentración por evaporación, la fase de hexano proporcionó un aceite naranja.

Se reunió ambos aceites de producto (a partir de la fase de éter de petróleo y la fase de hexano), y se obtuvo de este modo un total de 1,9 g (5,26 mmoles, 67,2 %) de compuesto X.

d) Reacción del compuesto X con terc-butilamina

Se disolvieron los 1,9 g (5,26 mmoles) de compuesto X en aproximadamente 20 ml de dietiléter, y se mezcló rápidamente la disolución amarilla clara bajo agitación con 1,1 ml (10,52 mmoles) de terc-butilamina. En este caso, la mezcla de reacción se volvió turbia lechosa. Se agitó durante la noche, y después se eliminó el éter en vacío. La absorción del residuo en éter de petróleo proporcionó, tras centrifugado, una disolución amarilla, así como un polvo blanco. Se concentró completamente por evaporación la fase de éter de petróleo, y ésta proporcionó 1,8 g (4,53 mmoles, 86 %) de compuesto XI como aceite viscoso de color naranja.

e) Síntesis de complejo de metaloceno (compuesto XII)

Se disolvieron 1,8 g (4,53 mmoles) de compuesto XI en aproximadamente 100 ml de éter, y se agitó. Se añadió a temperatura ambiente 5,7 ml (9,1 mmoles) de $n-BuLi$, y se agitó durante la noche. La disolución de éter, originalmente amarilla, se volvió roja oscura. Tras eliminación del éter en vacío quedó una espuma de color naranja, que se lavó con éter de petróleo para la purificación. Se obtuvo 750 mg de un polvo naranja amarillento.

Se disolvieron los 750 mg (1,83 mmoles) de sal de dilitio del compuesto XI en 100 ml de THF. Se enfrió la disolución de color marrón oscuro a $-78^\circ C$, y se mezcló gota a gota con tetracloruro de circonio * 2 THF disuelto en 40 ml de THF (690 mg, 1,83 mmoles). A continuación se agitó dos horas a baja temperatura, y se calentó lentamente a temperatura ambiente.

Se eliminó el disolvente, y se recogió el residuo oscuro en tolueno, y se centrifugó. Se obtuvo una disolución de tolueno teñida de rojo oscuro, así como un polvo insoluble claro. La concentración por evaporación de la disolución de tolueno proporcionó un aceite, que se agitó con éter de petróleo para la purificación. Tras separación de la fase de lavado se obtuvo 200 mg (0,35 mmoles, 19,5 %) como polvo amarillo.

Ejemplo 7

Homopolimerización de etileno

Se disolvieron 25 mg (0,05 mmoles) de compuesto XII en 200 ml de tolueno, y a continuación se mezclaron con 10,9 ml de disolución de MAO al 30 % en tolueno (1000 equivalentes). Se agitó la mezcla de reacción durante 30 minutos a temperatura ambiente, y después se condujo etileno a través de la disolución durante 3 horas. Tras la detección de la reacción con HCl metanólico, lavado del residuo orgánico con tolueno, y subsiguiente secado, se obtuvo 0,5 g de polietileno, que presentaba una viscosidad (valor η , determinado según ISO 1628-3 a $135^\circ C$ en decalina) de 8,95 dl/g.

Ejemplo 8

Copolimerización de etilen-1-hexeno

- 5 Se disolvieron 25 mg (0,05 mmoles) de compuesto XII en 200 ml de tolueno, y a continuación se
mezclaron con 10,9 ml de disolución de MAO al 30 % en tolueno (1000 equivalentes) y 20 ml de 1-hexeno.
Se agitó la mezcla de reacción durante 30 minutos a temperatura ambiente, y después se condujo etileno
a través de la disolución durante 6 horas. Tras la detección de la reacción con HCl metanólico, lavado del
residuo orgánico con tolueno, y subsiguiente secado, se obtuvo 2,2 g de polietileno, que presentaba una
10 viscosidad (valor η , determinado según ISO 1628-3 a 135°C en decalina) de 8,95 dl/g, y un contenido en
hexeno (determina o mediante espectroscopía IR) de un 16,6 % en peso.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

REIVINDICACIONES

1. Complejos de metales de transición de la fórmula general (Ia) o (Ib)

5

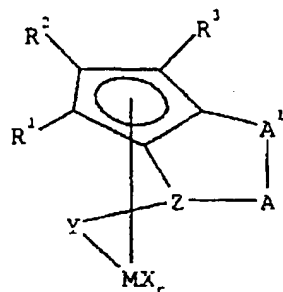
10

15

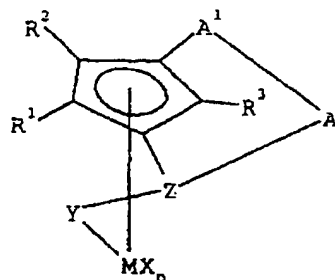
20

25

30



(Ia)



(Ib)

en la que los sustituyentes e índices tienen el siguiente significado:

35

40

45

50

55

60

R^1 a R^3 hidrógeno, alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, cicloalquilo de 5 a 7 eslabones, que puede estar substituido por su parte por alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, arilo con 6 a 15 átomos de carbono o arilalquilo, pudiendo formar los restos con restos adyacentes, respectivamente con los átomos que los unen, un anillo saturado o insaturado que presenta 5 a 15 átomos de carbono, o $Si(R^4)_3$ con

R^4 alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 10 átomos de carbono, o arilo con 6 a 15 átomos de carbono,

M titanio, circonio, hafnio, vanadio, niobio o tántalo, o un elemento del subgrupo III del sistema periódico de los elementos o de lantanoides,

X flúor, cloro, bromo, yodo, hidrógeno, alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, arilo con 6 a 15 átomos de carbono, alquilarilo con 1 a 10 átomos de carbono en el resto alquilo y 6 a 20 átomos de carbono en el resto arilo, $-OR^5$ o $-NR^5R^6$,

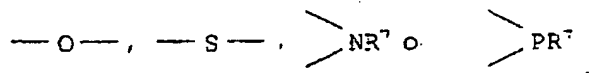
n 1, 2 o 3, correspondiendo n a la valencia de M menos el número 2,

significando

R^5 y R^6 alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, arilo con 6 a 15 átomos de carbono, alquilarilo, arilalquilo, alquilo fluorado o arilo fluorado respectivamente con 1 a 10 átomos de carbono en el resto alquilo, y 6 a 20 átomos de carbono en el resto arilo, y

siendo los restos X iguales o diferentes, significando

Y

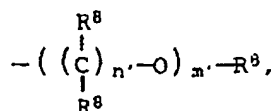


5

representando

10 R^7 alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, arilo con 6 a 15 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 10 átomos de carbono, o alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, arilo con 6 a 15 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 10 átomos de carbono o alquilarilo con 7 a 18 átomos de carbono, mono- o polisustituido con $Si(R^8)_3, SR^8OR^8$

15



20

$OSi(R^8)_3, N(R^8)_2, P(R^8)_2$, o una combinación de los mismos, o $Si(R^8)_3$,
con

25 n' y m' respectivamente 1, 2, 3 o 4, y

R^8 hidrógeno, alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, arilo con 6 a 15 átomos de carbono, que puede estar substituido por su parte con grupos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, o cicloalquilo con 3 a 10 átomos de carbono,

30 siendo los restos R^8 iguales o diferentes, siendo

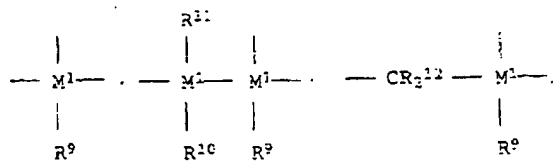
Z un grupo puente triplemente enlazante, y representando

A y A^1 eslabones de puente doblemente enlazantes.

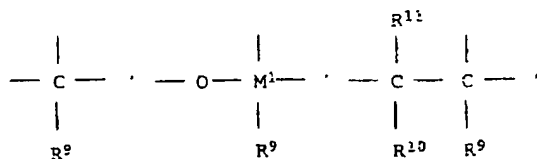
35 2. Complejos de metales de transición según la reivindicación 1, en los cuales

Z es

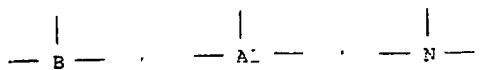
40



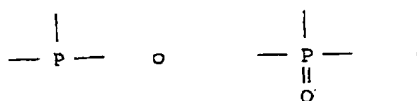
45



50



55



60

significando

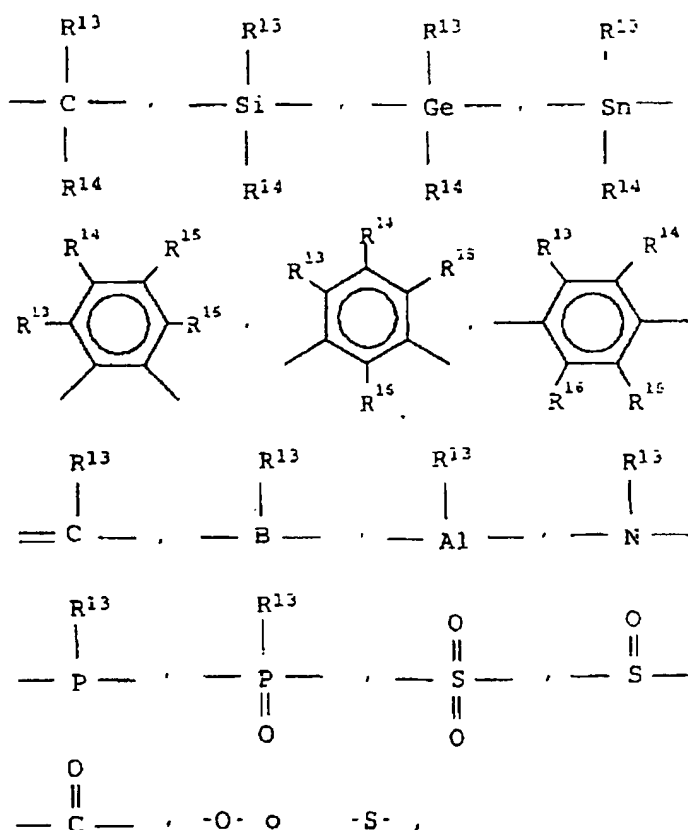
R^9 a R^{12} respectivamente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alquilo fluorado con 1 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo fluorado con 6 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo con 6 a 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi con 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alquenilo con 2 a 10 átomos de carbono, un grupo arilalquilo con 7 a 40 átomos de carbono, un grupo arilalquenilo con 8 a 40 átomos de carbono, o un grupo alquilarilo con 7 a 40 átomos de carbono, o formando dos restos R^9 a R^{12} con los átomos que los unen un anillo saturado o insaturado que presenta 4 a 15 átomos de carbono, y

M^1 silicio, germanio o estaño,

A un eslabón de puente $-(A^2)_m-$ con

m de 1 a 6,

A^1 y A^2 significan

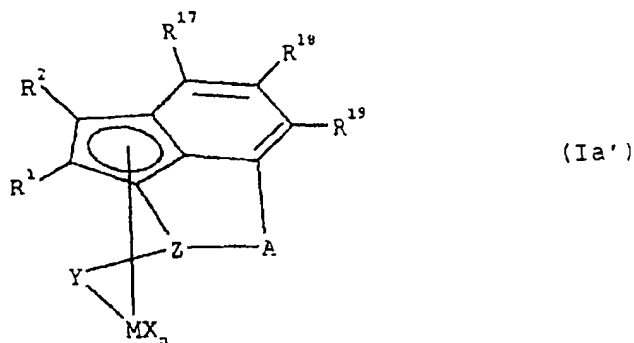


siendo A^1 y los eslabones A^2 aislados iguales o diferentes, y siendo

R^{13} a R^{16} iguales o diferentes, y significando respectivamente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alquilo fluorado con 1 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo fluorado con 6 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo con 6 a 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi con 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alquenilo con 2 a 10 átomos de carbono, un grupo arilalquilo con 7 a 40 átomos de carbono, un grupo arilalquenilo con 8 a 40 átomos de carbono, o un grupo alquilarilo con 7 a 40 átomos de carbono, o formando dos restos adyacentes, respectivamente con los átomos que los unen, un anillo saturado o insaturado que presenta 5 a 15 átomos de carbono, o

formando un resto R^{13} a R^{16} de A^1 junto con un resto R^2 o R^3 adyacente un sistema de anillo saturado o insaturado, que presenta 5 a 15 átomos de carbono.

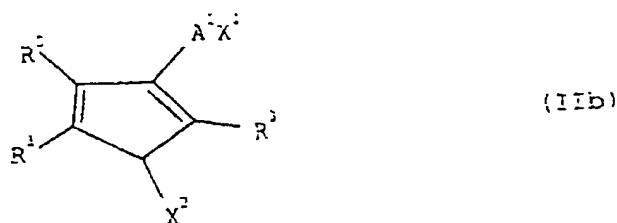
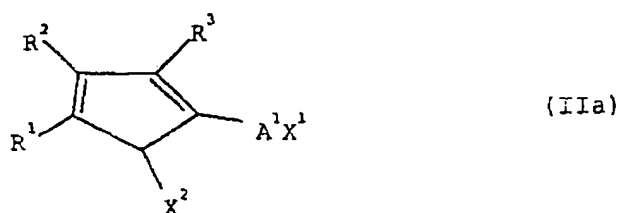
3. Complejos de metales de transición según la reivindicación 1 o 2, en los cuales los complejos de
5 metales de transición (Ia) corresponden a la fórmula general



y

25 R^{17} a R^{19} significan respectivamente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo de 5 a 7 eslabones, que puede estar substituido por su parte por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, un grupo arilo con 6 a 15 átomos de carbono, o un grupo arilalquilo, o formando dos restos adyacentes, respectivamente con los átomos que los unen, un anillo saturado o insaturado que presenta 5 a 15 átomos de carbono, o $Si(R^4)_3$.

4. Procedimiento para la obtención de complejos de metales de transición según las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque se hace reaccionar compuestos de ciclopentadieno de las fórmulas generales (IIa) o (IIb)



en las cuales

60 X^1 representa hidrógeno o un halógeno, y

X^2 representa hidrógeno o un resto de la fórmula $M^2R^{20}_{(n-1)}$, en la que

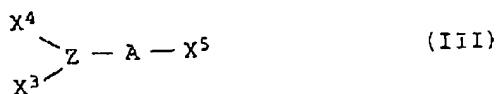
ES 2 185 358 T3

M² significa un elemento del grupo principal 1 a 4 del sistema periódico,

R²⁰ significa un halógeno, un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo con 5 a 7 eslabones, que puede estar substituido por su parte por alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo con 6 a 15 átomos de carbono, o un grupo arilalquilo, pudiendo ser los restos R²⁰ iguales o diferentes, y

o significa la valencia de M²,

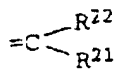
con compuestos de la fórmula general (III)



en los cuales

X³ y X⁴ representan un halógeno respectivamente, y

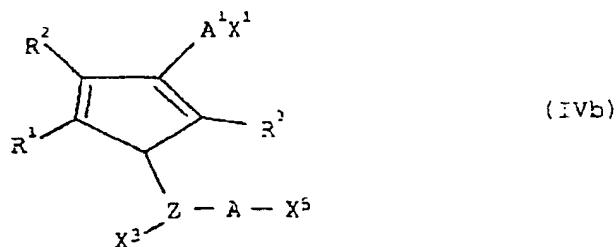
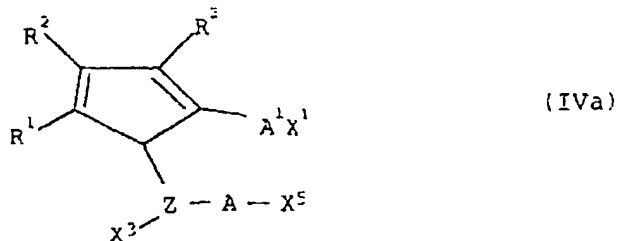
X⁵ representa hidrógeno, un halógeno, o un grupo



con

R²¹ y R²² respectivamente hidrógeno, alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 10 átomos de carbono o arilo con 6 a 15 átomos de carbono,

para dar compuestos de las fórmulas generales (IVa) o (IVb),

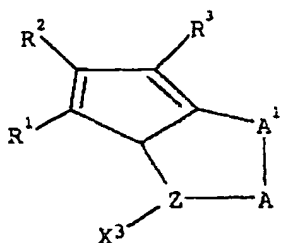


a partir de éstos se obtiene los compuestos de las fórmulas generales (Va) o (Vb) mediante cierre de anillo intramolecular,

5

10

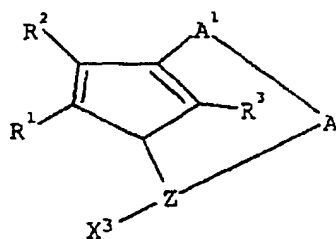
15



(Va)

20

25

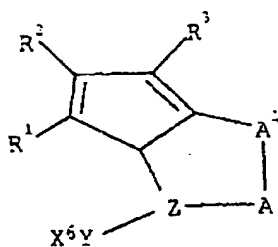


(Vb)

30 que se hacen reaccionar para dar compuestos de las fórmulas generales (VIa) o (VIb),

35

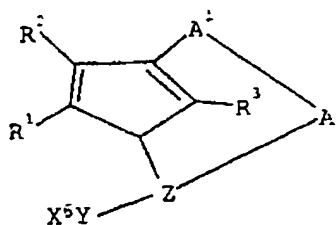
40



(VIa)

45

50



(VIb)

55

en las cuales

60 X^6 representa hidrógeno o un resto de la fórmula $M^3R^{23}_{(p-1)}$, en la que

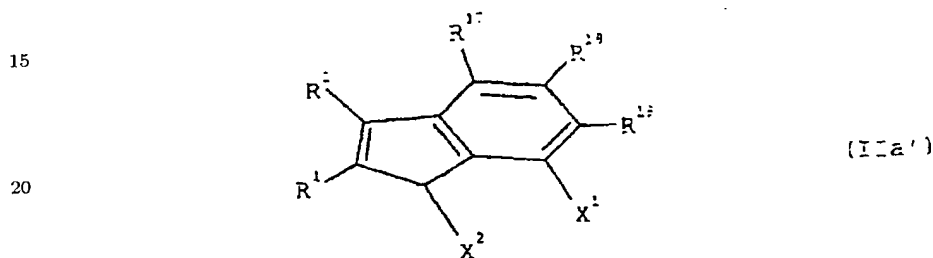
M^3 significa un elemento del grupo principal 1 a 4 del sistema periódico,

R^{23} significa un halógeno, un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo con 5 a 7 eslabones, que puede estar substituido por su parte por alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo con 6 a 15 átomos de carbono, o un grupo arilalquilo, pudiendo ser los restos R^{23} iguales o diferentes, y

5 p significa la valencia de M^3 ,

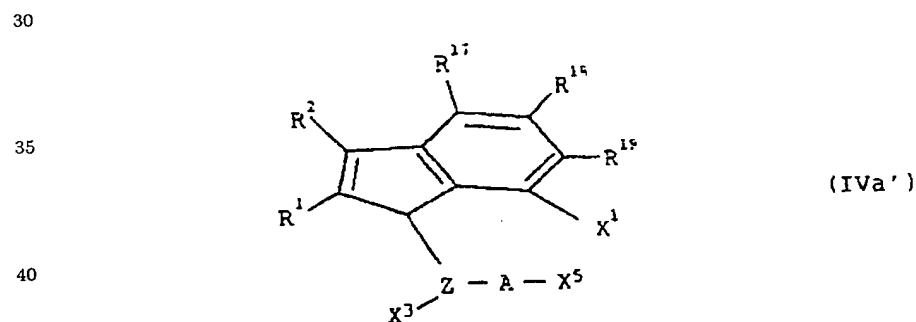
y que se transforman después en los complejos de metales de transición según las reivindicaciones 1 a 3.

10 5. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado** porque se hace reaccionar como compuestos de ciclopentadieno de la fórmula general (IIa) compuestos de indeno de la fórmula general (IIa')

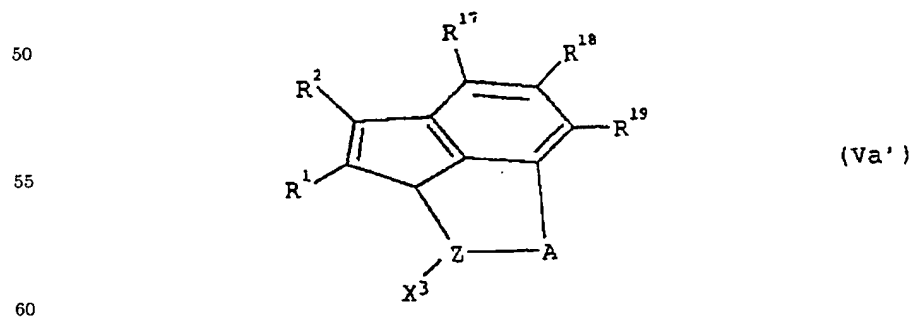


25 con un compuesto de la fórmula general (III),

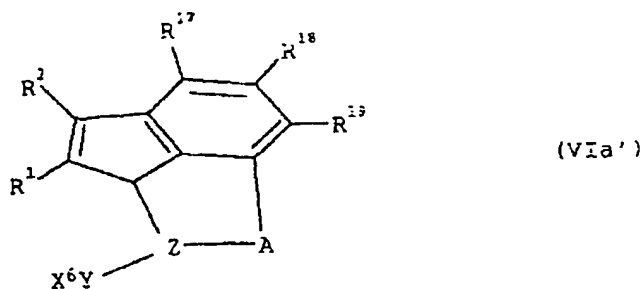
para dar compuestos de la fórmula general (IVa'),



45 a partir de éstos se obtiene los compuestos de la fórmula general (Va') mediante cierre de anillo intramolecular,

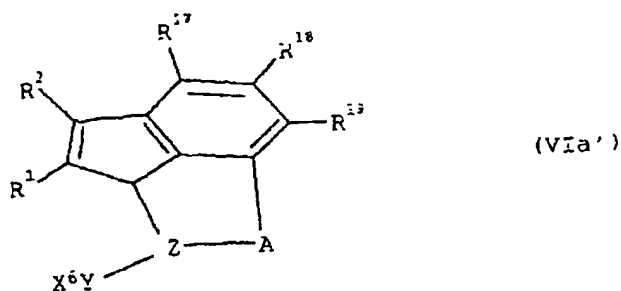


que se hacen reaccionar para dar compuestos de la fórmula general (VIa')



15 y que se transforman después en los complejos de metales de transición según la reivindicación 3.

6. Compuestos de la fórmula general (VIa')



en la que los sustituyentes e índices tienen el siguiente significado:

35 R^1 , R^2 y R^{17} a R^{19} hidrógeno, alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, cicloalquilo de 5 a 7 eslabones, que puede estar sustituido por su parte por alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, arilo con 6 a 15 átomos de carbono o arilalquilo, pudiendo formar los restos con restos adyacentes, respectivamente con los átomos que los unen, un anillo saturado o insaturado que presenta 5 a 15 átomos de carbono, o $Si(R^4)_3$ con

40 R^4 alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 10 átomos de carbono, o arilo con 6 a 15 átomos de carbono,

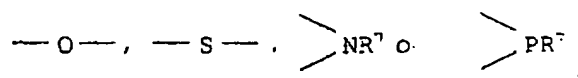
45 X^6 hidrógeno o un resto de la fórmula $M^3R^{23}_{(p-1)}$, en la que

M^3 significa un elemento del grupo principal 1 a 4 del sistema periódico,

50 R^{23} significa un halógeno, un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo con 5 a 7 eslabones, que puede estar sustituido por su parte por alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo con 6 a 15 átomos de carbono, o un grupo arilalquilo, pudiendo ser los restos R^{23} iguales o diferentes, y

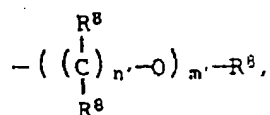
p significa la valencia de M^3 .

55 Y representa



representando

R^7 alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, arilo con 6 a 15 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 10 átomos de carbono, o alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, arilo con 6 a 15 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 10 átomos de carbono o alquilarilo con 7 a 18 átomos de carbono, mono- o polisustituido con $Si(R^8)_3, SR^8OR^8$



$OSi(R^8)_3, N(R^8)_2, P(R^8)_2$, o una combinación de los mismos, o $Si(R^8)_3$,

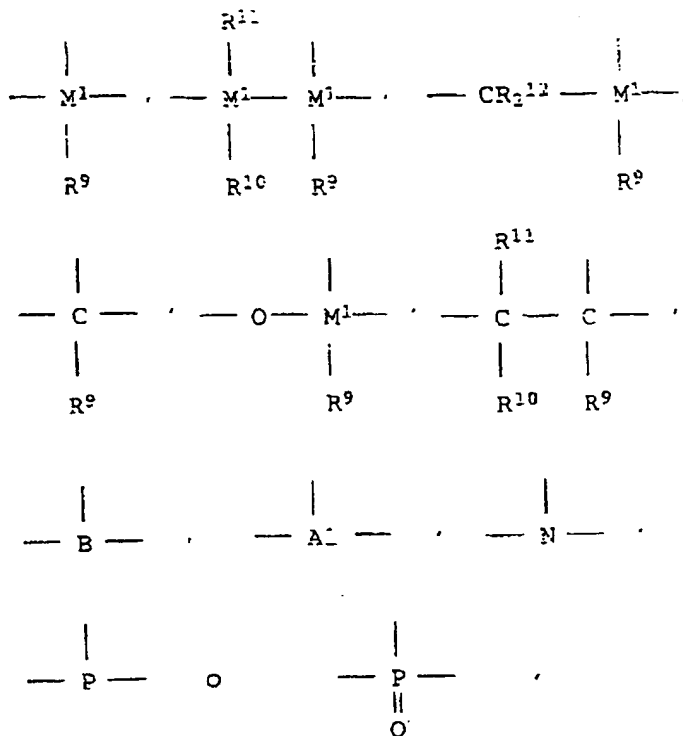
con

n' y m' respectivamente 1, 2, 3 o 4, y

R^8 hidrógeno, alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, arilo con 6 a 15 átomos de carbono, que puede estar substituido por su parte con grupos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, o cicloalquilo con 3 a 10 átomos de carbono,

siendo los restos R^8 iguales o diferentes, siendo

Z



significando

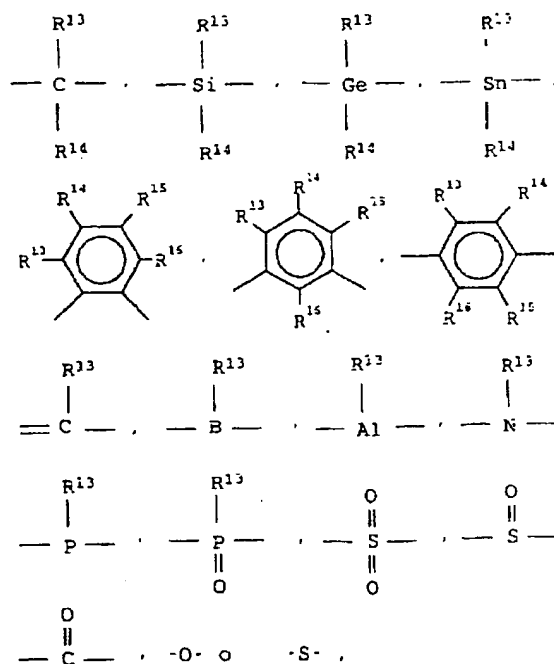
R^9 a R^{12} respectivamente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alquilo fluorado con 1 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo fluorado con 6 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo con 6 a 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi con 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alquenilo con 2 a 10 átomos de carbono, un grupo arilalquilo con 7 a 40 átomos de carbono, un grupo arilalquenilo con 8 a 40 átomos de carbono, o un grupo alquilarilo con 7 a 40 átomos de carbono, o formando dos restos R^9 a R^{12} con los átomos que los unen un anillo saturado o insaturado que presenta 4 a 15 átomos de carbono, y siendo

M^1 silicio, germanio o estaño, y significando

A un eslabón de puente $-(A^2)_m-$ con

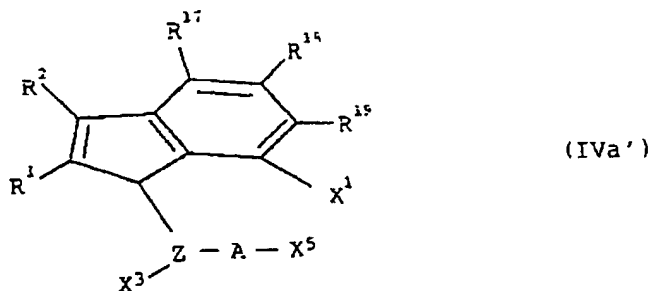
m de 1 a 6, y

A^2



siendo los eslabones A^2 aislados de A iguales o diferentes.

7. Compuestos de la fórmula general (IVa')



en la que los sustituyentes e índices tienen el siguiente significado:

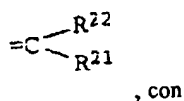
R^1 , R^2 y R^{17} a R^{19} hidrógeno, alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, cicloalquilo de 5 a 7 eslabones, que puede estar substituido por su parte por alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, arilo con 6 a 15 átomos de carbono o arilalquilo, pudiendo formar los restos con restos adyacentes, respectivamente con los átomos que los unen, un anillo saturado o insaturado que presenta 5 a 15 átomos de carbono, o $Si(R^4)_3$ con

R^4 alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 10 átomos de carbono, o arilo con 6 a 15 átomos de carbono,

X^1 hidrógeno o un halógeno,

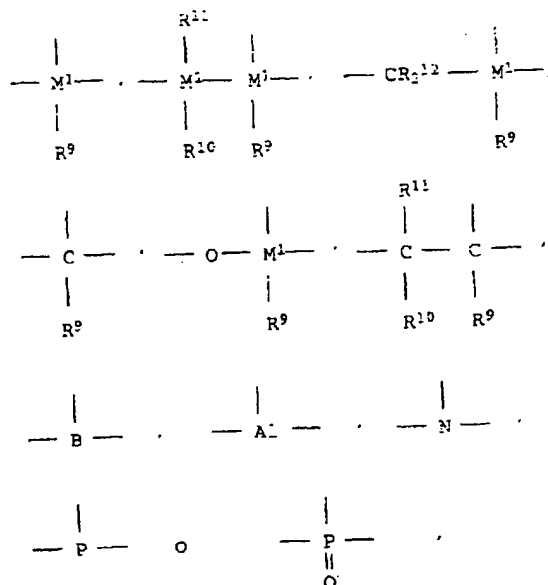
X^3 un halógeno, y

X^5 hidrógeno, un halógeno, o un grupo



R^{21} y R^{22} respectivamente hidrógeno, alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 10 átomos de carbono o arilo con 6 a 15 átomos de carbono,

Z



significando

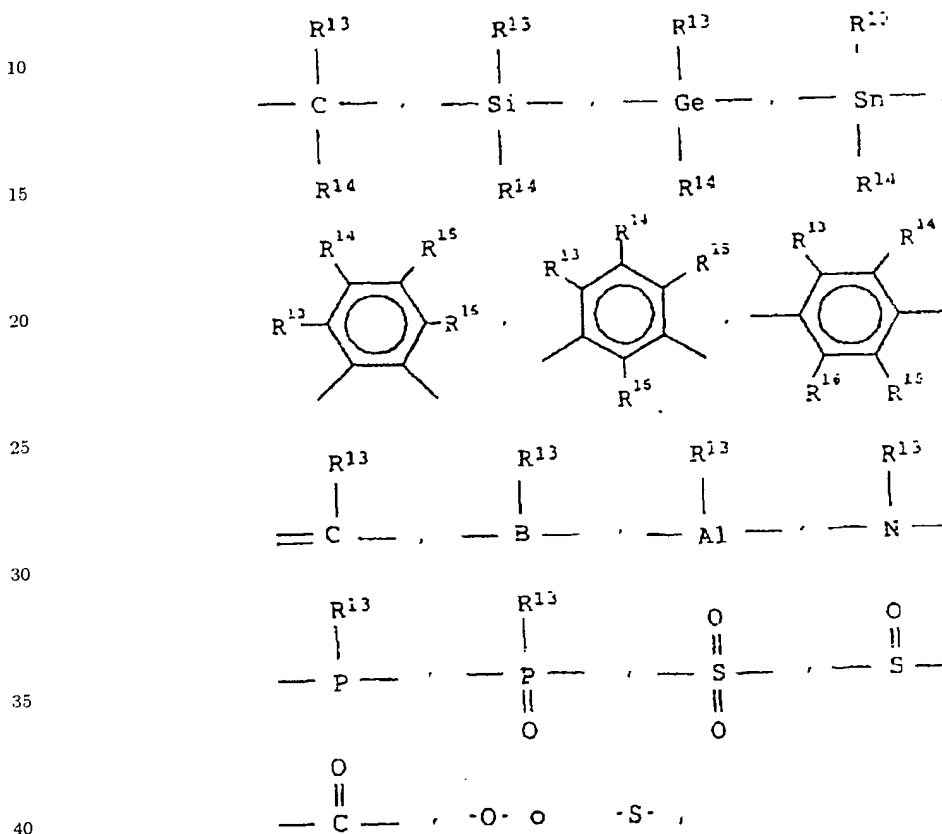
R^9 a R^{12} respectivamente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alquilo fluorado con 1 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo fluorado con 6 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo con 6 a 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi con 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alquenilo con 2 a 10 átomos de carbono, un grupo arilalquilo con 7 a 40 átomos de carbono, un grupo arilalquenilo con 8 a 40 átomos de carbono, o un grupo alquilarilo con 7 a 40 átomos de carbono, o formando dos restos R^9 a R^{12} con los átomos que los unen un anillo saturado o insaturado que presenta 4 a 15 átomos de carbono, y siendo

M¹ silicio, germanio o estaño, y significando

A un eslabón de puente -(A²)_m- con

m de 1 a 6, y

A²



siendo los eslabones A² aislados de A iguales o diferentes.

8. Empleo de complejos de metales de transición según las reivindicaciones 1 a 3 para la polimerización de olefinas.

9. Procedimiento para la polimerización de olefinas, **caracterizado** porque se lleva a cabo la polimerización en presencia de complejos de metales de transición según las reivindicaciones 1 a 3, y compuestos que forman iones metalloceno.

NOTA INFORMATIVA: Conforme a la reserva del art. 167.2 del Convenio de Patentes Europeas (CPE) y a la Disposición Transitoria del RD 2424/1986, de 10 de octubre, relativo a la aplicación del Convenio de Patente Europea, las patentes europeas que designen a España y solicitadas antes del 7-10-1992, no producirán ningún efecto en España en la medida en que confieran protección a productos químicos y farmacéuticos como tales.

Esta información no prejuzga que la patente esté o no incluida en la mencionada reserva.

The scheme illustrates the synthesis of zirconocene complex **I** from fluorene.
 1. Fluorene is lithiated with $n\text{BuLi}$ to form intermediate **II** (lithiofluorene).
 2. Intermediate **II** reacts with allyltrimethylchlorosilane (**III**, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$) to form intermediate **IV** (allyl(2-chloro-2-methylsilyl)fluorene).
 3. Intermediate **IV** is treated with AlCl_3/H^+ and TMEDA to form intermediate **V** (allyl(2-chloro-2-methylsilyl)-9-methylfluorene).
 4. Intermediate **V** reacts with $2 \text{NH}_2\text{CH}_3$ to form intermediate **VI** (N-methyl-N-(2-methyl-2-(allyl(2-chloro-2-methylsilyl)fluorenyl)ethyl)amine).
 5. Intermediate **VI** is lithiated with $2 n\text{BuLi}$ to form a lithium salt of a zirconium complex.
 6. Finally, treatment with $\text{ZrCl}_4 \cdot (2\text{THF})$ yields the zirconocene complex **I**, where the fluorene moiety is coordinated to a zirconium center also bonded to two chlorides and two THF molecules.

FIG.2

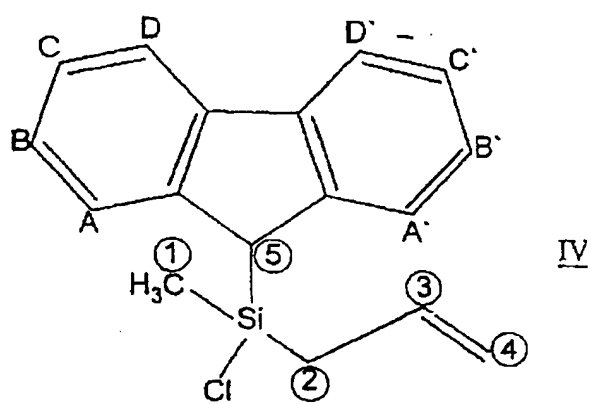


FIG.3

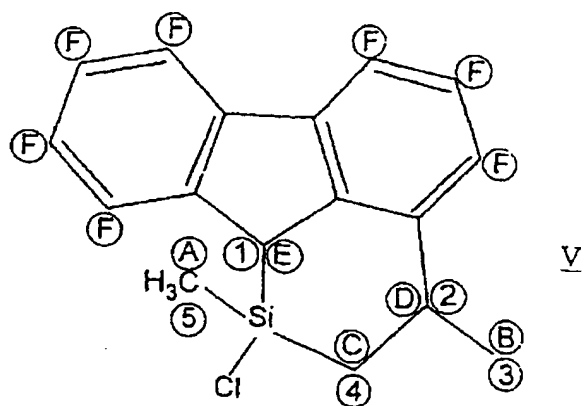


FIG. 4

